

Optimização do Processo de Fabrico de Painéis Fotovoltaicos de Silício Amorfo

Tiago Pinto Mateus

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para a obtenção do grau de Mestre em engenharia dos materiais.

Orientador: Prof. Doutora Isabel Ferreira

Co-orientador: Eng. Henrique Castro

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à Ana Bicho à Isabel Ferreira e ao Luís Barroso pela oportunidade que me deram de fazer o estágio curricular que serviu de base à minha tese na Solar Plus.

Agradeço ao professor Rodrigo Martins e à professora Elvira Fortunato por me cederem os laboratórios do CEMOP e CENIMAT para a realização deste trabalho.

Um especial agradecimento à minha professora preferida Isabel Ferreira, pela genialidade, paciência comigo, apoio e ajuda e sobretudo amizade e simpatia!

Um obrigado ao Henrique Castro pela paciência e pela experiência e conhecimentos que ganhei com ele.

Um grande obrigado à Lúcia Gomes, a minha Guru da câmara limpa que me ensinou a mexer em tudo! À Diana Gaspar e à Sara Sequeira a pela amizade e pelos ensaios que me ajudaram a fazer.

À Marta Coelho pela amizade, apoio e pelo incentivo para estagiar longe de casa.

À Sara Isabel pela amizade e amor.

Finalmente aos meus paizinhos Sérgio e Angelina à minha maninha Raquel e ao cunhadinho Bruno por todo o amor que me dão. Este trabalho é dedicado a vocês.

Resumo

Este trabalho foi realizado na empresa de produção de módulos fotovoltaicos de filme fino de Si-a SOLARPLUS SA e nos laboratórios do CEMOP, CENIMAT/I3N da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa no âmbito de um protocolo de colaboração entre a FCT-UNL, o CENIMAT/I3N e a SOLARPLUS.

Com este trabalho pretendeu-se contribuir para otimizar o processo de produção dos módulos fotovoltaicos fabricados na empresa Solar Plus, única em Portugal a produzir painéis fotovoltaicos por PECVD (deposição química de vapores assistida por plasma). O primeiro passo foi a caracterização do produto a nível óptico, eléctrico e físico. Os passos seguintes visaram a optimização das camadas p, i e n constituintes da célula. Os principais objectivos foram: a) melhorar as características electro-ópticas das células de dupla junção (*tandem*); b) apresentar um estudo do comportamento de uma junção simples versus uma *tandem*; c) estudar a influência dos parâmetros de deposição (pressão, temperatura, potência de rádio frequência, entre outros) nas características do material, através de pequenas variações no processo de PECVD. Para tal recorreu-se a ferramentas da qualidade como o Desenho de Experiências (DOE) e os Métodos de Taguchi. Todas as amostras foram caracterizadas nos laboratórios do CEMOP e CENIMAT.

O trabalho divide-se em 7 capítulos:

1. Introdução teórica
2. Procedimentos laboratoriais
3. Descrição da linha de produção
4. A receita de deposição
5. Caracterização do produto
6. Resumo das experiências realizadas e dos resultados obtidos e conclusões
7. Conclusões gerais

Abstract

This work took place at SOLARPLUS SA, Portuguese enterprise devoted to the production of thin film photovoltaic modules and at CEMOP, CENIMAT/I3N laboratories of *Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa* under a cooperation agreement between FCT-UNL, CENIMAT/I3N and SOLARPLUS.

The objective of this work was to optimize the production process of the photovoltaic modules of Solarplus, the only factory producing fin film modules by PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) in Portugal. The first step was the optical, electrical and physical characterization of the product, the next steps were the optimization of the p, i and n layers from which the solar cell is made. The main goals were to improve the electro-optical characteristics of the double junction tandem solar cell, to present a study on the behavior of a single junction versus a double junction and to study the influence of the deposition parameters (among others pressure, temperature and radio frequency power) on the material characteristics, through small variations in the PECVD process. To do so, quality control tools were used such as Design of Experiments (DOE) and the Taguchi methods. All samples were characterized in the CEMOP and CENIMAT laboratories.

The thesis is divided in seven chapters:

1. Theory introduction
2. Laboratory procedures
3. Production line description
4. Deposition recipe
5. Product characterization
6. Summary of the performed experiments, their results and conclusions.
7. General conclusions

Abreviaturas

Si:H-a	Silício amorfo hidrogenado
SiC:H-a	Liga silício carbono amorfo hidrogenado
Si-c	Silício monocristalino
$\mu\text{c-Si:H}$	Silício microcristalino
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
RF PECVD	<i>Radio Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i> (deposição química de vapores assistida por plasma)
RF	Rádio Frequência
TCO	<i>Transparent Conductive Oxide</i> (Óxido condutor transparente)
TMB	Trimetilborano
SLPM	<i>Standard Liters Per Minute</i>
SCCM	<i>Standard Cubic Centimeters per Minute</i>
BOX	Porta-substratos
Tandem	Célula de junção dupla
pin1	Primeira célula da tandem (frontal)
pin2	Segunda célula da tandem (posterior)
LED RGB	Light-emitting diode red, green, and blue

Símbolos

A	Absorvância
c	Velocidade da luz
d	Espessura
E_a	Energia de Activação
E_c	Energia da banda de condução
E_F	Energia do nível de Fermi
E_g	Energia do hiato do semiconductor
E_v	Energia da banda de valência
Eop	Hiato óptico
FF	Factor de forma
h	Constante de Planck
I_0	Radiação incidente

I_{sc}	Corrente de curto-circuito
J	Densidade de corrente
J_{sc}	Densidade de corrente de curto-circuito
K	Constante de Boltzmann
N	Densidade de estados localizados
n	Índice de refração
p	Pressão de deposição
P_m	Potência máxima
q	Carga do electrão
A	Factor de qualidade do díodo
QE	Eficiência quântica
R	Reflectância
R_d	Taxa de deposição
RE ou R_{esp}	Resposta Espectral
R_s	Resistência em série
R_{sh}	Resistência em paralelo
S	Fotossensibilidade
T	Temperatura
T	Transmitância
V_{oc}	Tensão de circuito aberto
W_f	Potência de rádio frequência aplicada ao plasma
α	Coeficiente de absorção
σ_d	Condutividade no escuro
σ_{ph}	fotocondutividade
η ou Eff	Eficiência de conversão
λ	Comprimento de onda
ρX	Contribuição percentual do factor x

Índice

1. INTRODUÇÃO TEÓRICA	1
1.1 SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO	1
1.1.1 Estrutura atômica	1
1.1.2 Densidade de estados	3
1.1.3 Propriedades ópticas.....	4
1.1.4 Propriedades eléctricas.....	8
1.1.5 Dopagem.....	10
1.2 DEPOSIÇÃO DO Si:H-A	12
1.2.1 Reacções no plasma.....	13
1.2.2 Influências dos parâmetros de deposição.....	15
1.3 ESTRUTURA DE UMA CÉLULA DE Si:H-A.....	17
1.3.1 A célula de junção dupla Si:H-a/Si:H-a (tandem).....	19
1.3.2 Característica I-V de uma célula solar.....	23
1.4 FOTO-DEGRADAÇÃO E O EFEITO STAEBLER-WRONSKI.....	26
1.5 FERRAMENTAS DA QUALIDADE	26
1.5.1 Desenho de experiências (DOE - Design Of Experiments)	26
1.5.2 Métodos de Taguchi.....	29
2. A LINHA DE PRODUÇÃO	32
2.1 DEPOSIÇÃO Si:H-A POR PECVD.....	35
2.1.1 O processo de deposição.....	36
3. PROCEDIMENTOS LABORATORIAIS	42
3.1.1 Preparação de amostras - Células solares	42
3.1.2 Preparação de amostras – Camadas individuais	43
3.2 DETERMINAÇÃO DE ESPESSURAS	46
3.3 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA	47
3.4 CARACTERIZAÇÃO ELÉCTRICA DAS CÉLULAS SOLARES.....	47
3.4.1 Curva característica I-V.....	47
3.4.2 Resposta espectral e eficiência quântica	48
3.5 CARACTERIZAÇÃO ELÉCTRICA DE CAMADAS INDIVIDUAIS DE Si:H-A.	49
3.5.1 Condutividade em função da temperatura	49
3.5.2 Fotossensibilidade.....	50
4. RECEITA DE DEPOSIÇÃO	51
4.1.1 Gases utilizados na deposição	51
4.2 CAMADA P1	52
4.3 CAMADA I1	53

4.4	CAMADA N1	54
4.5	CAMADA P2	54
4.6	CAMADA I2	54
4.7	CAMADA N2	54
5.	CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO.....	56
5.1	MÉDIAS DE PRODUÇÃO	56
5.2	CURVA CARACTERÍSTICA I-V	57
5.3	RESPOSTA ESPECTRAL E EFICIÊNCIA QUÂNTICA	59
5.4	CARACTERIZAÇÃO DAS CAMADAS INDIVIDUAIS	65
5.4.1	<i>Uniformidade e padrão de deposição.....</i>	<i>65</i>
5.5	CÁLCULO DO HIATO ÓPTICO.	66
5.5.1	<i>Elipsometria da camada intrínseca.....</i>	<i>69</i>
5.6	CONDUTIVIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	70
5.6.1	<i>Condutividade no escuro e Energia de activação.....</i>	<i>70</i>
5.6.2	<i>Fotossensibilidade.....</i>	<i>71</i>
5.7	TRANSMITÂNCIA, REFLECTÂNCIA E ABSORVÂNCIA TOTAL.....	72
6.	RESUMO DAS EXPERIÊNCIAS REALIZADAS, DOS SEUS RESULTADOS E CONCLUSÕES	75
6.1	DESENHOS DE EXPERIÊNCIAS - DOE	75
6.1.1	<i>Temperatura, pressão e potência RF</i>	<i>75</i>
6.1.2	<i>Espessura das camadas p_1, i_1 e i_2.....</i>	<i>77</i>
6.1.3	<i>Conclusões</i>	<i>80</i>
6.2	AUMENTO DA ESPESSURA DAS CAMADAS I POR AUMENTO DA TAXA DE DEPOSIÇÃO.	80
6.2.1	<i>Resultados e conclusões.....</i>	<i>80</i>
6.3	REDUÇÃO DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO POR AUMENTO DA POTÊNCIA RF.....	82
6.3.1	<i>Resultados.....</i>	<i>83</i>
6.3.2	<i>Conclusões</i>	<i>85</i>
6.4	OPTIMIZAÇÃO DA JUNÇÃO TÚNEL.....	85
6.4.1	<i>Método de amostragem</i>	<i>86</i>
6.4.2	<i>Resultados e conclusões.....</i>	<i>87</i>
6.5	ALTERAÇÃO DE HIATO ÓPTICO DA CAMADA I1.....	88
6.5.1	<i>Método de amostragem</i>	<i>88</i>
6.5.2	<i>Resultados.....</i>	<i>88</i>
6.6	PROPOSTA DE RECEITA DE DEPOSIÇÃO	90
6.6.1	<i>Resultados.....</i>	<i>91</i>
6.6.2	<i>Conclusões</i>	<i>92</i>
7.	CONCLUSÕES GERAIS	93
7.1	PERSPECTIVAS DE EVOLUÇÃO E TRABALHOS FUTUROS.....	93

8. BIBLIOGRAFIA	95
9. ANEXOS.....	96
9.1 MÉTODO DE AMOSTRAGEM DO DOE COM OS FACTORES DE VARIAÇÃO TEMPERATURA, PRESSÃO E POTÊNCIA RF	96
9.1.1 <i>Resultados</i>	97
9.2 MÉTODO DE AMOSTRAGEM DO DOE COM OS FACTORES DE VARIAÇÃO REFERENTES À ESPESSURA DAS CAMADAS P_1 , I_1 E I_2	97

Índice de Figuras

FIGURA 1.1 – ESTRUTURA ATÓMICA DO SILÍCIO (A) MONOCRISTALINO (B) AMORFO (ADAPTADO DE [1]).	2
FIGURA 1.2 – MODELO PARA A DENSIDADE DE ESTADOS NO Si:H-A (BASEADO EM[2]).	3
FIGURA 1.3 - ESQUEMA DO COMPORTAMENTO DE UM RAIOS DE LUZ AO PROPAGAR-SE EM MEIOS DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO DIFERENTES (N_0 , N_1 E N_2).	5
FIGURA 1.4 – ILUSTRAÇÃO DE UM FEIXE DE LUZ ATRAVESSANDO UM FILME DE ESPESSURA D.	6
FIGURA 1.5 – CURVAS DO COEFICIENTE DE ABSORÇÃO A E DA PROFUNDIDADE DE PENETRAÇÃO $D_A=1/A$ DE LUZ MONOCROMÁTICA COM ENERGIA $h\nu$ E COMPRIMENTO DE ONDA λ , PARA UMA BOLACHA DE SILÍCIO CRISTALINO (Si-C), E PARA Si:H-A TÍPICO E SILÍCIO MICROCRISTALINO (Si:H- μ C) EM SUBSTRATO DE VIDRO [8].	7
FIGURA 1.6 - CONDUTIVIDADE NO ESCURO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, COM ILUSTRAÇÃO DA FORMA DE CÁLCULO DA RESPECTIVA ENERGIA DE ACTIVAÇÃO (ADAPTADO DE(3)).	9
FIGURA 1.7 – CONFIGURAÇÕES POSSÍVEIS PARA UM ÁTOMO DE FÓSFORO NUMA REDE Si:H-A: (A) O ESTADO NÃO DOPANTE P_3^0 , (B) O ESTADO DE DOADOR POR DEFEITO COMPENSADO $P_4^+ + Si_3^-$, (C) O ESTADO DE DADOR NEUTRO P_4^0 (ADAPTADO DE[2]).	11
FIGURA 1.8 – VALORES MEDIDOS DE CONDUTIVIDADE NO ESCURO PARA Si:H-A PRODUZIDO POR PECVD EM VIDRO EM FUNÇÃO DO RÁCIO DE DOPAGEM EM FASE GASOSA N_{B2H6}/N_{SiH4} PARA CAMADAS TIPO P E N_{PH3}/N_{SiH4} PARA CAMADAS TIPO N (ADAPTADO DE [8])	12
FIGURA 1.9 – ESQUEMA DE UM EQUIPAMENTO DE PECVD.	13
FIGURA 1.10- ESQUEMA DO CRESCIMENTO DA CAMADA DE SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO [11].	15
FIGURA 1.11 – GEOMETRIAS DE REACTOR: A) ELÉCTRODOS VERTICAIS COM FLUXO DESCENDENTE LINEAR; B) ELÉCTRODOS HORIZONTAIS COM CHUVEIRO DE GASES INFERIOR.	16
FIGURA 1.12 – ESQUEMA DA ESTRUTURA CELULAR DE UMA CÉLULA DE Si:H-A COM CAMADA REFLECTORA DE ZNO E CONTACTO POSTERIOR DE ALUMÍNIO; A) JUNCÃO ÚNICA Si:H-A P-I-N B) TANDEM, JUNCÃO DUPLA Si:H-A/Si:H-A P-I-N-P-I-N.	18
FIGURA 1.13 – ESBOÇO DO DIAGRAMA DE BANDAS DE ENERGIA DE UMA CÉLULA SOLAR Si:H-A DE JUNCÃO ÚNICA P-I-N. OS CÍRCULOS CHEIOS REPRESENTAM ELECTRÕES E OS CÍRCULOS VAZIOS BURACOS [6].	19
FIGURA 1.14 – ESBOÇO DO DIAGRAMA DE BANDAS DE ENERGIA DE UMA CÉLULA SOLAR Si:H-A JUNCÃO DUPLA TANDEM P-I-N-P-I-N. OS CÍRCULOS CHEIOS REPRESENTAM ELECTRÕES E OS CÍRCULOS VAZIOS BURACOS [6].	20
FIGURA 1.15 – GRÁFICO DE CONTOURNO DA CONSTANTE DE EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO DE UMA CÉLULA SOLAR TANDEM BASEADA EM Si-A EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DO HIATO ÓPTICO E_{op} DA CÉLULA DE TOPO E DA CÉLULA DE FUNDO [1].	21
FIGURA 1.16 – EFICIÊNCIA QUÂNTICA DE UMA CÉLULA SOLAR DE JUNCÃO TRIPLA Si:H-A/ Si:H-A/ SiGe:H-A [6].	22
FIGURA 1.17 – ESQUEMA DA ESTRUTURA DE UMA CÉLULA TANDEM MICRO-CRISTALINA NUMA CONFIGURAÇÃO DE SUPERESTRATO: VIDRO/TCO/P-I-N Si:H-A/P-I-N Si:H- μ C E A SUA RESPOSTA ESPECTRAL COMPARADA COM UMA TANDEM P-I-N Si:H-A (ADAPTADO DE [8]).	22
FIGURA 1.18 – CIRCUITO EQUIVALENTE DE UMA CÉLULA SOLAR IDEAL.	23
FIGURA 1.19 – CIRCUITO EQUIVALENTE DE UMA CÉLULA SOLAR REAL.	24
FIGURA 1.20 - CURVA CARACTERÍSTICA I-V DE UMA CÉLULA SOLAR.	24
FIGURA 2.1- ESQUEMA DA LINHA DE PRODUÇÃO.	32
FIGURA 2.2 - ESQUEMA SIMPLIFICADO DOS PAINÉIS FOTOVOLTAICOS.	33
FIGURA 2.3 – ILUSTRAÇÃO DO ASPECTO VISUAL APÓS AS ETAPAS DE DEPOSIÇÃO DE Si:H-A E SPUTTERING DE AL.	34
FIGURA 2.4 – A BOX OU CAIXA DE DEPOSIÇÃO.	35

FIGURA 2.5 – FLUXO DE GASES DENTRO DA BOX E NA CÂMARA DE DEPOSIÇÃO.	36
FIGURA 2.6 – ESQUEMA DO FORNO DE PRÉ-AQUECIMENTO.....	37
FIGURA 2.7 – BOMBA DE VÁCUO PRIMÁRIO À ESQUERDA; CÂMARA DE DEPOSIÇÃO À DIREITA.	37
FIGURA 2.8 – ESQUEMA SIMPLIFICADO DO EQUIPAMENTO DE DEPOSIÇÃO Si:H-A.	38
FIGURA 2.9 – BOMBA DIFUSORA E TRAPA DE AZOTO LÍQUIDO À ESQUERDA; BOMBA DE PROCESSO À DIREITA.	38
FIGURA 2.10 – ESQUEMA DA CÂMARA DE ARREFECIMENTO.....	39
FIGURA 2.11 - RESUMO DAS ETAPAS DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DO Si:H-A.....	41
FIGURA 3.1– À ESQUERDA UM ESQUEMA DE PROCEDIMENTO DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE CÉLULAS SOLARES E À DIREITA UM EXEMPLO DE UMA AMOSTRA ANALISADA.	42
FIGURA 3.2 - SISTEMA DE DRY ETCHING UTILIZADO NA EROÇÃO DO Si:H-A SITUADO NA CÂMARA LIMPA DO CEMOP.	44
FIGURA 3.3 - SISTEMA DE EVAPORAÇÃO ASSISTIDA POR CANHÃO DE ELECTRÕES SITUADO NA CÂMARA LIMPA DO CEMOP.....	45
FIGURA 3.4 - ESPECTROFOTÓMETRO EXISTENTE NA CÂMARA ESCURA DO CEMOP E UTILIZADO NAS MEDIÇÕES.	47
FIGURA 3.5 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA MONTAGEM UTILIZADA NA DETERMINAÇÃO DA RESPOSTA ESPECTRAL COM MONOCROMADOR.	49
FIGURA 3.6 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA MONTAGEM UTILIZADA NA DETERMINAÇÃO DA RESPOSTA ESPECTRAL COM MONOCROMADOR E LED RGB.....	49
FIGURA 3.7 - GEOMETRIA E DIMENSÃO DOS CONTACTOS ELÉCTRICOS UTILIZADOS NAS CARACTERIZAÇÕES ELÉCTRICAS.	50
FIGURA 4.1 – CÉLULA PIN COM SUBSTRATO TEXTURIZADO (ADAPTADO DE [2]).	52
FIGURA 5.1 – MÉDIAS DAS POTÊNCIAS DOS MÓDULOS PRODUZIDOS POR SEMANAS.....	56
FIGURA 5.2 - MÉDIAS DAS POTÊNCIAS DOS PAINÉIS NAS DIFERENTES POSIÇÕES DE TODAS AS BOXS.....	56
FIGURA 5.3 – CURVAS CARACTERÍSTICAS I-V DE AMOSTRAS DA PIN1 RETIRADAS DO PAINEL 19.	57
FIGURA 5.4 - CURVA CARACTERÍSTICA I-V DE UMA AMOSTRA DA PIN2 RETIRADA DO PAINEL 48 (À ESQUERDA) E DE UMA AMOSTRA DA TANDEM DO PAINEL 44 (À DIREITA).	57
FIGURA 5.5 – RESPOSTA ESPECTRAL DA CÉLULA SOLAR (JUNÇÃO TANDEM).	60
FIGURA 5.6 – RESPOSTA ESPECTRAL DA JUNÇÃO PIN1 E PIN2 (ISOLADAS).	60
FIGURA 5.7 – VARIAÇÃO ESPECTRAL DA EFICIÊNCIA QUÂNTICA DA JUNÇÃO PIN1 E PIN2 (ISOLADAS).....	61
FIGURA 5.8 – RESPOSTA ESPECTRAL DA JUNÇÃO PIN1, JUNÇÃO PIN2 FILTRADA PELA PIN1 E A SOMA DESTAS.	61
FIGURA 5.9 - VARIAÇÃO ESPECTRAL DA EFICIÊNCIA QUÂNTICA DA JUNÇÃO PIN1, DA PIN2 FILTRADA PELA PIN1 E A SOMA DESTAS.	62
FIGURA 5.10 – RESPOSTA ESPECTRAL DA PIN1 (TANDEM EXCITADA COM LUZ VERMELHA) E DA PIN2 (TANDEM EXCITADA COM LUZ AZUL).	63
FIGURA 5.11 - VARIAÇÃO ESPECTRAL DA EFICIÊNCIA QUÂNTICA DA PIN1 E DA PIN2.	63
FIGURA 5.12 – RESPOSTA ESPECTRAL DA JUNÇÃO TANDEM (COM 1,61V APLICADOS).	64
FIGURA 5.13 - VARIAÇÃO ESPECTRAL DA EFICIÊNCIA QUÂNTICA DA JUNÇÃO TANDEM (COM 1,61V APLICADOS).....	64
FIGURA 5.14 - TRANSMITÂNCIA ESPECULAR MÉDIA DAS AMOSTRAS ANALISADAS DAS CAMADAS $P_1 I_1 N_1 P_2 I_2 E N_2$	65
FIGURA 5.15 – UNIFORMIDADE DE DEPOSIÇÃO DAS CAMADAS INTRÍNSECAS; AS PERCENTAGENS INDICADAS SÃO RELATIVAS À ESPESSURA MÉDIA DE TODAS AS AMOSTRAS (202 NM).	66
FIGURA 5.16 – COEFICIENTE DE ABSORÇÃO DAS DIFERENTES CAMADAS.	67
FIGURA 5.17 – SIMULAÇÃO DA TRANSMITÂNCIA DE CAMADAS I1 E I2 COM E_{op} DE 1,81eV E 1,74eV RESPECTIVAMENTE, COM ESPESSURAS DE 40 E 80NM.	68

FIGURA 5.18 -- SIMULAÇÃO DA TRANSMITÂNCIA DE CAMADAS I1 SEM GRADIENTE DE H ₂ E I2 COM E _{op} DE 1,76eV E 1,74eV RESPECTIVAMENTE, COM ESPESSURAS DE 40 E 80NM.	69
FIGURA 5.19 – CONDUTIVIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DAS CAMADAS I ₁ , I ₂ E N ₂	70
FIGURA 5.20 - TRANSMITÂNCIA TOTAL CAMADAS DEPOSITADAS EM VIDRO CORNING.	72
FIGURA 5.21 – REFLECTÂNCIA TOTAL DAS CAMADAS DEPOSITADAS EM VIDRO CORNING (À ESQUERDA) E DEPOSITADAS EM TCO (À DIREITA).....	73
FIGURA 5.22 - ABSORVÂNCIA TOTAL DAS CAMADAS DEPOSITADAS EM VIDRO CORNING (À ESQUERDA) E DEPOSITADAS EM TCO (À DIREITA).....	73
FIGURA 5.23 - ABSORVÂNCIA TOTAL MÉDIA DAS AMOSTRAS ANALISADAS DAS CAMADAS P ₁ +TCO E I ₁	74
FIGURA 5.24 - ABSORVÂNCIA TOTAL MÉDIA DAS AMOSTRAS ANALISADAS DAS CAMADAS P ₁ +I ₁ +N ₁ +P ₂ E I ₂	74
FIGURA 6.1– POTÊNCIAS MÉDIAS DOS PAINÉIS VS POTÊNCIA DO RF APLICADA COM RESPECTIVO CÓDIGO DE AMOSTRA E PERCENTAGEM DE REDUÇÃO DE TEMPO NAS CAMADAS I.	83
FIGURA 6.2 – TAXA DE DEPOSIÇÃO EM FUNÇÃO DA POTÊNCIA RF.	84
FIGURA 6.3 - POTÊNCIA RF EM FUNÇÃO DA CORRENTE RF-AMPS.	85
FIGURA 6.4 – DIAGRAMA DE BANDAS DA JUNÇÃO TÚNEL.	86
FIGURA 6.5 – VARIAÇÃO DA TAXA DE DEPOSIÇÃO COM O FLUXO DE H ₂ (OMITIDO).	89
FIGURA 6.6 - VARIAÇÃO DA TAXA DE DEPOSIÇÃO COM A PRESSÃO DE DEPOSIÇÃO (OMITIDA).....	89
FIGURA 6.7 – VARIAÇÃO DO HIATO ÓPTICO COM O FLUXO DE H ₂ (OMITIDO).	90
FIGURA 6.8 – VARIAÇÃO DO HIATO ÓPTICO COM A PRESSÃO DE DEPOSIÇÃO (OMITIDA).....	90

Índice de Tabelas

TABELA 1.1 – MATRIZ ORTOGONAL DE PLANEAMENTO DO FACTORIAL COMPLETO 2 ³	28
TABELA 1.2 – ANOVA	29
TABELA 3.1 - PARÂMETROS E CONDIÇÕES UTILIZADAS NA EROÇÃO SECA DO SILÍCIO.....	45
TABELA 3.2 - PARÂMETROS CARACTERÍSTICOS DO PROCESSO DE EVAPORAÇÃO TÉRMICA ASSISTIDA POR CANHÃO DE ELECTRÕES DOS CONTACTOS (Al).	46
TABELA 4.1 – COMPOSIÇÃO DAS GARRAFAS DE SILANO UTILIZADAS NA DEPOSIÇÃO.	51
TABELA 4.2 - COMPOSIÇÃO DAS GARRAFAS DE METANO UTILIZADAS NA DEPOSIÇÃO.	51
TABELA 4.3 - COMPOSIÇÃO DAS GARRAFAS DE HIDROGÉNIO UTILIZADAS NA DEPOSIÇÃO.	52
TABELA 5.1– RESUMO DOS ENSAIOS DE CURVA I-V REALIZADOS ÀS AMOSTRAS DOS PAINÉIS E RESPECTIVAS MÉDIAS OBSERVADAS....	58
TABELA 5.2 – ESPESSURA DAS DIFERENTES CAMADAS DE Si:H-A.....	65
TABELA 5.3 – HIATO ÓPTICO CALCULADO PARA AS DIFERENTES CAMADAS COM ERRO DE AJUSTE DA REGRESSÃO LINEAR (R ²).....	67
TABELA 5.4 – VALORES DE TRANSMITÂNCIA SIMULADOS PARA CADA UMA DAS CAMADAS INTRÍNSECAS.	69
TABELA 5.5 – RESULTADOS DE ELIPSOMETRIA DE UMA CAMADA INTRÍNSECA.....	70
TABELA 5.6 – CONDUTIVIDADE NO ESCURO (A 300K), ENERGIA DE ACTIVACÃO E ERRO DE ASSOCIADO À REGRESSÃO LINEAR CALCULADOS PARA AS DIFERENTES CAMADAS.....	71
TABELA 5.7 – FOTOSSENSIBILIDADE DAS CAMADAS I ₁ E I ₂	72

TABELA 6.1– NÍVEIS PARA OS FACTORES A, B E C.	75
TABELA 6.2 - RESUMO DOS MELHORES NÍVEIS PARA AS RESPOSTAS ESTUDADAS (3 FACTORES).....	76
TABELA 6.3 - RESUMO DOS MELHORES NÍVEIS PARA AS RESPOSTAS ESTUDADAS (2 FACTORES).....	77
TABELA 6.4 – NÍVEIS PARA OS FACTORES A, B E C.	78
TABELA 6.5 – TABELA ANOVA RELATIVA À RESPOSTA DA POTÊNCIA	78
TABELA 6.6 – MÉDIAS GLOBAIS DE TODAS AS AMOSTRAS.	79
TABELA 6.7 - RESUMO DOS MELHORES NÍVEIS PARA AS RESPOSTAS ESTUDADAS.	79
TABELA 6.8 – VALORES DAS RESPOSTAS OBSERVADOS PARA OS FACTORES SIGNIFICATIVOS (MELHORES NÍVEIS A VERDE).	79
TABELA 6.9 – RESULTADOS DO TESTE DE PAINEL.....	81
TABELA 6.10 - ESPESSURA TOTAL DA CÉLULA PARA AS DIFERENTES I ⁺ TESTADAS	81
TABELA 6.11 – VALORES CALCULADOS PARA A TAXA DE DEPOSIÇÃO DAS CAMADAS I ₁ E I ₂	81
TABELA 6.12 – ESPESURAS DA PIN1 PIN2 E DA TANDEM.....	82
TABELA 6.13 – TAXAS DE DEPOSIÇÃO PARA AS CAMADAS I ₁ E I ₂	82
TABELA 6.14 – MÉDIAS DAS POTÊNCIAS DOS PAINÉIS DAS DIFERENTES AMOSTRAS E RESPECTIVA POTÊNCIA RF UTILIZADA.....	83
TABELA 6.15 – ESPESURAS MÉDIAS DAS CÉLULAS.....	83
TABELA 6.16 – ALTERAÇÃO AOS FLUXOS DE GASES	86
TABELA 6.17 – ALTERAÇÕES AOS TEMPOS DE DEPOSIÇÃO E SEQUÊNCIA DE LIGAÇÃO DOS RFs.	87
TABELA 6.18 – MÉDIAS GLOBAIS DE TODAS AS AMOSTRAS.	87
TABELA 6.19 – ALTERAÇÃO DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO.	88
TABELA 6.20 – ESPESURAS E RESPECTIVAS TAXAS DE DEPOSIÇÃO OBSERVADAS.	88
TABELA 6.21 – HIATO ÓPTICO CALCULADO PARA CADA AMOSTRA.....	90
TABELA 6.22 – ALTERAÇÕES À RECEITA ORIGINAL.	91
TABELA 6.23 – MÉDIA DOS RESULTADOS DA RECEITA ALTERADA.....	91
TABELA 9.1 - RUN 1 E 2 COM OS NÍVEIS UTILIZADOS.....	96
TABELA 9.2 - MÉDIA GLOBAL DAS RESPOSTAS PARA CADA AMOSTRA.	97
TABELA 9.3 - TEMPOS DE DEPOSIÇÃO E SEQUÊNCIA DE LIGAÇÃO DAS FONTES DE RF's.	98

1. Introdução teórica

1.1 Silício Amorfo Hidrogenado

De forma a perceber-se o desenho e o funcionamento das células Si:H-a, que diferem totalmente das Si-c, é necessário compreender as propriedades estruturais, ópticas e eléctricas do Si:H-a e compará-las com as do silício monocristalino.

1.1.1 Estrutura atómica

A Figura 1.1 ilustra as diferenças a nível do arranjo atómico entre o silício monocristalino e amorfo. No caso do silício monocristalino, cada átomo de silício está ligado a outros quatro átomos de silício vizinhos por ligações covalentes. Todas as ligações têm o mesmo comprimento e ângulos de ligação bem definidos. O número de ligações de um átomo com os seus vizinhos é chamado número de coordenação. Assim o número de coordenação no Si-c é quatro. Os átomos no silício cristalino possuem um arranjo atómico regular, isto é, existe uma estrutura com ordem a longa distância. Nesta, pode definir-se uma célula unitária, com a qual, por repetição sucessiva, se reproduz a rede cristalina do material.

Como está representado na Figura 1.1, o Si:H-a não apresenta ordem a longa distância, pois os átomos não estão dispostos segundo um padrão que se possa repetir. Contudo, existe similaridade com a estrutura do Si cristalino, a nível atómico as quatro ligações covalentes com átomos vizinhos mantêm-se. Os pequenos desvios nos ângulos e distâncias de ligação entre átomos vizinhos no Si:H-a originam uma completa perda de ordenação estrutural em escalas que excedem algumas distâncias atómicas. A estrutura resultante do Si:H-a é chamada de rede aleatória contínua [1].

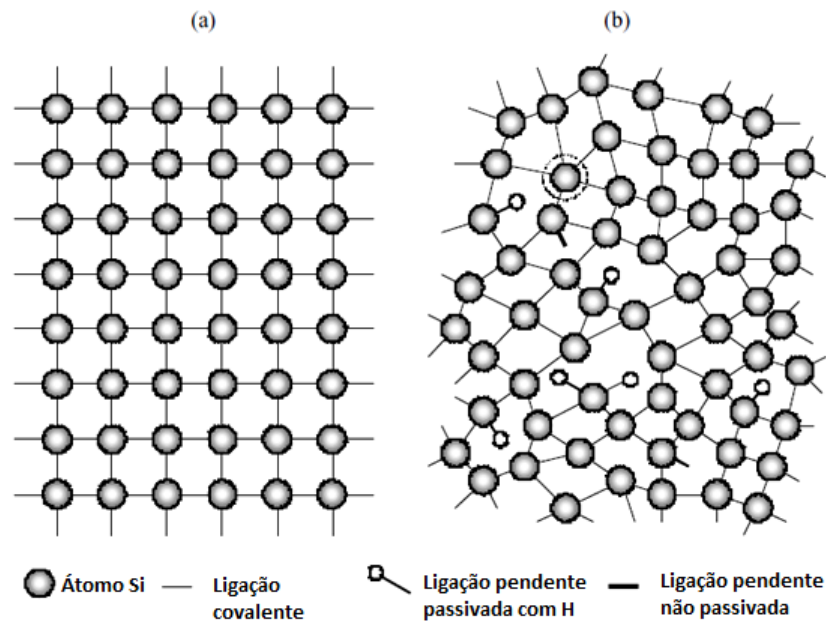


Figura 1.1 – Estrutura atômica do Silício (a) monocristalino (b) amorfo (adaptado de [1]).

Devido à ordem a curta distância, o conceito comum de bandas de energias representadas pela banda de valência e banda de condução, continua a poder ser utilizado no Si:H-a. As variações nos ângulos e distâncias de ligação entre átomos vizinhos no Si:H-a resultam nas chamadas ligações fracas ou distendidas. Quando está disponível energia suficiente, por exemplo na forma de calor, as ligações fracas podem facilmente ser quebradas. Este processo leva à formação de defeitos na rede atômica. Note-se que na rede aleatória contínua, a definição de defeito difere em relação à rede cristalina. Num cristal, qualquer átomo que esteja fora de lugar na rede cristalina forma um defeito. Devido à única característica estrutural específica de um átomo na rede aleatória contínua ser o número de coordenação, um defeito no Si:H-a é um defeito de coordenação. Isto acontece quando um átomo possui ligações a mais ou a menos com os seus vizinhos. No Si:H-a a maioria dos defeitos são átomos de silício que se ligam por exemplo a apenas três outros átomos de silício (coordenação 3) e consequentemente têm um electrão desemparelhado, a chamada ligação pendente. Visto que esta configuração é o defeito dominante no Si:H-a, os defeitos no Si:H-a vêm frequentemente relacionados com ligações pendentes. Algumas ligações pendentes estão representadas na Figura 1.1. Outro defeito de coordenação surge quando o átomo de silício está ligado a cinco átomos vizinhos (coordenação 5). Esta configuração é denominada de ligação flutuante. Este defeito está representado na Figura 1.1 por um átomo com uma circunferência a traço interrompido em seu redor.

No Si-a puro existe uma grande concentração de defeitos, cerca de 10^{21} defeitos por cm^3 na estrutura atômica amorfa. Um material com tal quantidade de defeitos não tem grau electrónico.

Quando é utilizado hidrogénio no processo de deposição (por exemplo o PECVD) este é incorporado no filme compensando ligações pendentes. A passivação das ligações pendentes por hidrogénio reduz a densidade de defeitos de $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ no Si-a puro para $\sim 10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ no Si:H-a, isto é, menos de uma ligação pendente por milhão de átomos de silício. É esta liga de silício e hidrogénio na qual a dopagem substitucional foi demonstrada por Spear em 1974.

1.1.2 Densidade de estados

Num cristal de silício intrínseco ideal, a banda de valência e a banda de condução estão separadas por um hiato bem definido, E_g , e não existem estados de energia no hiato. Devido à desordem a longas distâncias na estrutura atómica do Si:H-a, os estados de energia da banda de valência e da banda de condução espalham-se pelo hiato formando regiões de estados designados por estados da cauda, os localizados mais perto do limiar das bandas, e por estados profundos, os localizados mais próximo do nível de Fermi. Isto significa que existe uma distribuição contínua de estados energéticos no Si:H-a e não existe um hiato energético entre a banda de valência e a banda de condução bem definido.

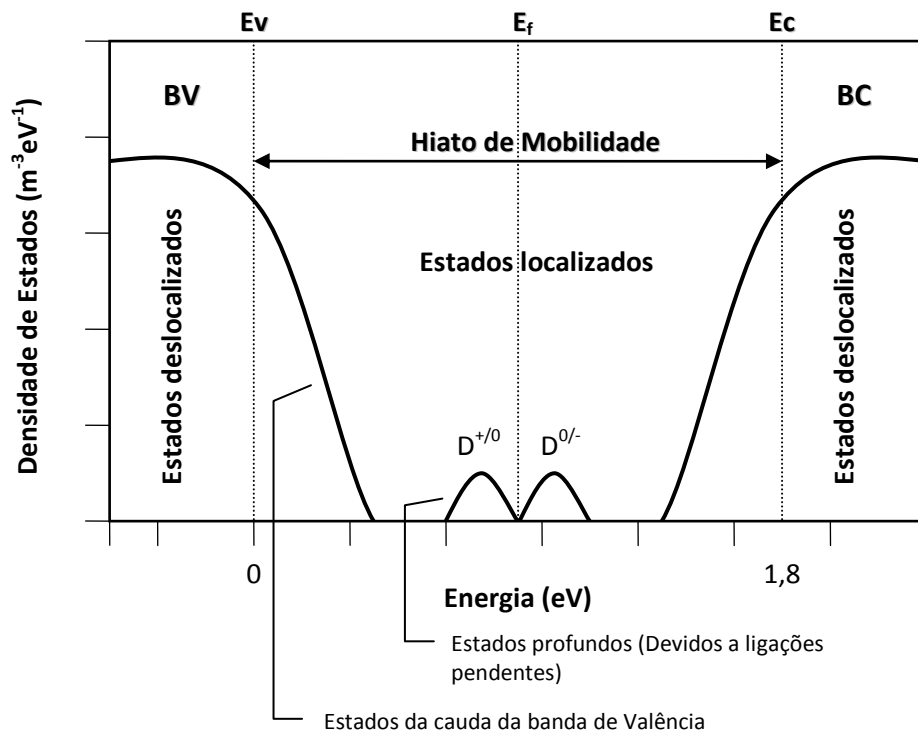


Figura 1.2 – Modelo para a densidade de estados no Si:H-a (baseado em[2]).

Nos semicondutores amorfos a mobilidade que caracteriza o transporte de cargas pelos estados localizados é fortemente reduzida, assim o hiato, tal como no silício cristalino está associado a

transições de portadores entre estados deslocalizados. Por isso pode definir-se um hiato de mobilidade no que respeita às propriedades eléctricas ou hiato óptico no que respeita às propriedades ópticas do semiconductor. O hiato de mobilidade ou hiato óptico do Si:H-a é superior ao do silício cristalino, tipicamente situa-se entre 1,7 eV e 1,8 eV.

1.1.3 Propriedades ópticas

As propriedades ópticas do Si:H-a podem variar substancialmente com alterações nas condições de deposição, por exemplo, a alteração da temperatura do substrato ou a diluição do silano em hidrogénio podem fazer variar o hiato óptico desde os 1,6 até aos 1,8eV. Esta variação está sobretudo relacionada com a percentagem de hidrogénio no filme. À medida que a temperatura do substrato diminui ou a diluição do silano aumenta, mais hidrogénio é incorporado no filme e o hiato óptico aumenta [1].

Estas variações de hiato óptico podem ser ainda mais extremas utilizando elementos químicos como o carbono ou germânio. Por exemplo, o metano utilizado nas deposições das camadas *p* serve como fonte de carbono, o que origina uma liga de SiC:H-a que pode ter um hiato óptico até 3,5 eV. O Carbono apesar de muito útil para o aumento do hiato óptico nas camadas *p*, não pode ser utilizado nas camadas *i* para alteração de hiato óptico visto que a sua incorporação no filme traduz-se num aumento de defeitos da estrutura amorfa do silício, o que em último caso origina uma degradação das propriedades eléctricas destas camadas [1].

A determinação das propriedades ópticas tais como coeficiente de absorção, índice de refração e o valor do hiato óptico é de extrema importância quando se pretende otimizar a produção de filmes.

Estas propriedades ópticas podem ser determinadas a partir de medidas de transmitância, reflectância e absorvância obtidas por espectroscopia do visível.

1.1.3.1 Transmitância, reflectância e absorvância

Quando um feixe de radiação electromagnética incide sobre uma superfície podem acontecer os fenómenos de reflectância (*R*), absorvância (*A*) e transmitância (*T*). Estes fenómenos estão correlacionados pela equação.

$$A + R + T = 1 \qquad 1.1$$

Assim, qualquer um destes parâmetros pode ser calculado conhecendo outros dois, como acontece frequentemente na determinação da absorvância por espectroscopia, onde se utiliza a transmitância total e reflectância total que englobam a radiação directa e a difusa resultante da rugosidade superficial dos filmes.

A transmitância é dada pela razão entre o feixe de radiação incidente e o transmitido através do filme.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad 1.2$$

O fenómeno de reflectância ocorre na interface de dois meios com índices de refacção diferentes. Estes índices de refacção mostram a relação que existe entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no meio em questão. Pode-se então inferir que quanto maior for a diferença entre os índices de refacção dos materiais, maior será a quantidade de radiação reflectida como se pode ver na figura 1.3.

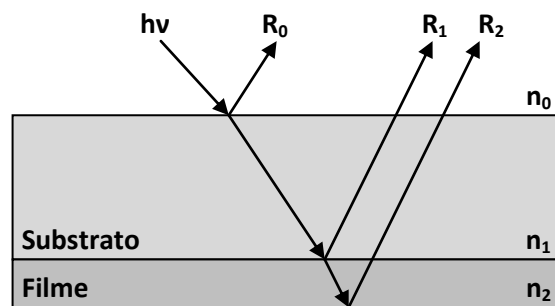


Figura 1.3 - Esquema do comportamento de um raio de luz ao propagar-se em meios de índice de refacção diferentes (n_0 , n_1 e n_2).

A absorção de um feixe de radiação com intensidade I_0 que incide perpendicularmente à superfície do filme de um filme de espessura d está ilustrada na Figura 1.4. A parcela de radiação transmitida através do filme é atenuada, de acordo com a expressão 1.3, desprezando a reflexão nas interfaces.

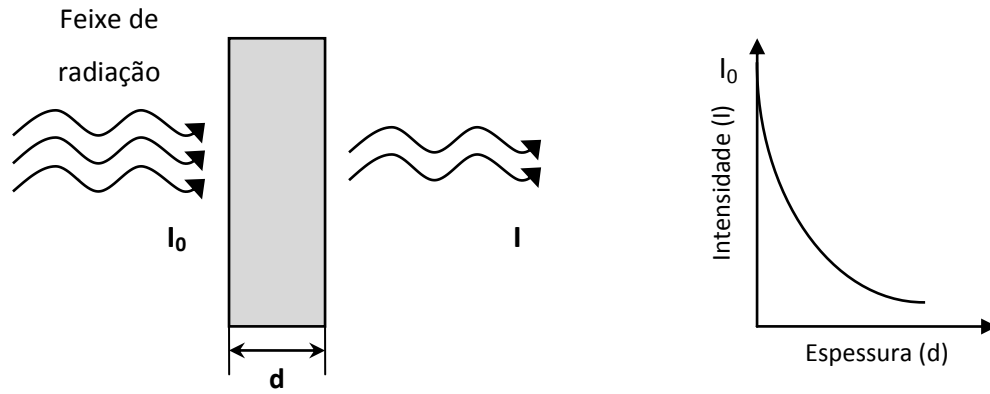


Figura 1.4 – Ilustração de um feixe de luz atravessando um filme de espessura d .

$$I = I_0 \cdot \exp(-\alpha d) \quad 1.3$$

Onde I é a intensidade de radiação transmitida, I_0 a intensidade da radiação incidente, α é coeficiente de absorção, função do comprimento de onda da radiação incidente, e d é a espessura da amostra.

1.1.3.2 Coeficiente de absorção

A Figura 1.5 mostra a variação do coeficiente de absorção (α) típico de uma película de Si:H-a e do Si-c. O α é mais elevado no Si:H-a por comparação com o Si-c o que se deve à perda da conservação do momento numa estrutura desordenada. Na região do visível, o α do Si:H-a é cerca de uma ordem de grandeza superior ao do Si-c. Isto significa que a maior parte da energia radiante na gama do visível é absorvida no Si:H-a numa espessura inferior a $1 \mu\text{m}$. Este facto possibilita o uso de espessuras de Si:H-a muito inferiores às que seriam necessárias utilizando o Si-c [9].

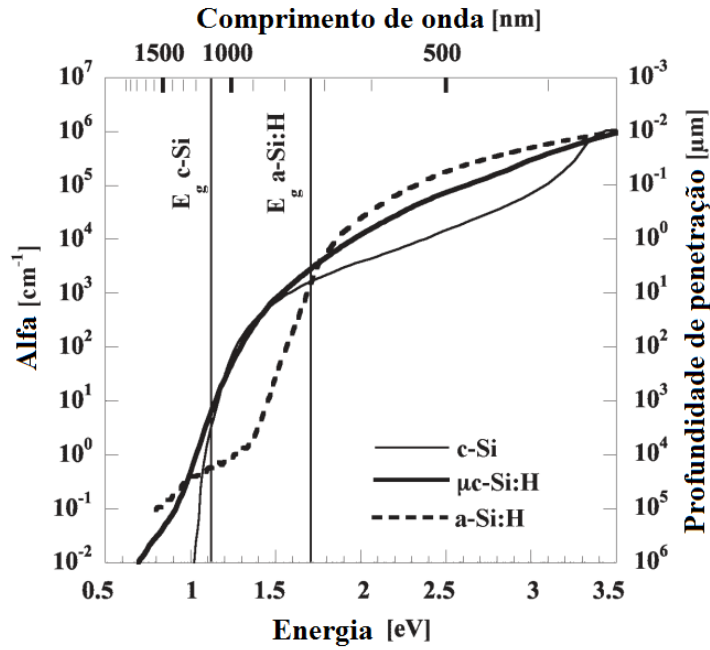


Figura 1.5 – Curvas do coeficiente de absorção α e da profundidade de penetração $d_\lambda=1/\alpha$ de luz monocromática com energia $h\nu$ e comprimento de onda λ , para uma bolacha de Silício cristalino (Si-c), e para Si:H-a t pico e Silício microcristalino (Si:H- c) em substrato de vidro [8].

Para valores de $\alpha > 10^3 \text{ cm}^{-1}$, a absorção ocorre entre os estados deslocalizados, sendo descrita pelo formalismo de Tauc utilizado para calcular o hiato óptico como se mostra no ponto (1.1.3.3). Para valores de $\alpha < 10^3 \text{ cm}^{-1}$, α depende exponencialmente da energia. Esta região é conhecida por cauda de Urbach, sendo α dado por:

$$\alpha = \exp\left(\frac{E}{E_u}\right) \quad 1.4$$

Onde E_u é a energia de Urbach. Este valor está relacionado com a distorção das ligações, pelo que quanto menor for E_u , menor densidade de defeitos terá o Si:H-a [9].

1.1.3.3 Hiato óptico do Si:H-a

Entre a BC e a BV existe um hiato energético onde a densidade de estados é muito baixa. Qualquer semiconductor cristalino ou não-cristalino possui este hiato. Nos semicondutores cristalinos as energias da BC e BV são bem definidas e o hiato do semiconductor (E_g)   a diferença entre E_c e E_v , as energias correspondentes à BC e   BV respectivamente. Como visto em 1.1.2 no Si:H-a existem estados de cauda pelo que E_c e E_v variam e consequentemente torna-se difícil determinar E_g . Porém, considerando os estados localizados e deslocalizados podemos definir a BC e a BV e assim chegar a um valor para o hiato de mobilidade. Contudo a determinação de E_g continua a ser ambígua. A abordagem mais comum a este problema é a determinação do coeficiente de absorção $\alpha(h\nu)$ e a aplicação da chamada lei de Tauc:

$$\alpha(h\nu) = \left(\frac{B}{h\nu}\right) (h\nu - E_{op})^2 \quad 1.5$$

B é uma constante de proporcionalidade, cujo valor depende da matriz de densidade dos estados envolvidos no processo de transição. A partir desta equação é possível obter o hiato óptico E_{op} .

1.1.4 Propriedades eléctricas

Na produção de células solares a determinação das propriedades eléctricas dos filmes que as constituem é fundamental. As condições em que os filmes são depositados têm grande influência na qualidade electrónica dos mesmos com implicações finais no desempenho dos dispositivos. A condutividade no escuro, fotocondutividade e mobilidade dos portadores de carga são normalmente as características determinadas.

1.1.4.1 Condutividade eléctrica

A condutividade eléctrica (σ_d) do Si:H-a intrínseco está relacionada com a densidade de estados (defeitos) no hiato de mobilidades do semiconductor. Se o semiconductor possuir uma baixa densidade de defeitos, a temperaturas acima dos 250 K a condução dá-se principalmente através dos estados deslocalizados acima do limiar de mobilidade [9]. A condutividade aumenta com o aumento da temperatura podendo apresentar vários regimes de transporte dominantes, consoante a gama de temperaturas a que se encontra o semiconductor, essa dependência é expressa pela seguinte equação:

$$\sigma_d(T) = \sigma_o \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right) \quad 1.6$$

Onde E_A é a energia de activação, que indica a posição do nível de Fermi; σ_o é um factor pré-exponencial; T a temperatura absoluta e k a constante de Boltzmann. A energia de activação é determinada através do declive do traçado de Arrhenius, que neste caso é a relação entre $\ln(\sigma_d(T))$ e $1/T$ [2].

A Figura 1.6 mostra o comportamento típico da variação de condutividade em função da temperatura para um filme de Si:H-a.

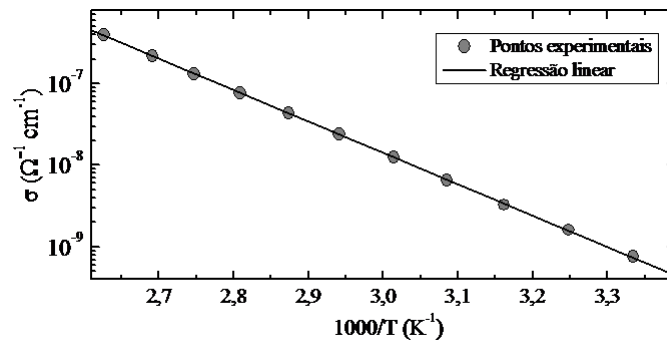


Figura 1.6 - Condutividade no escuro em função da temperatura, com ilustração da forma de cálculo da respectiva energia de activação (adaptado de(3)).

Aplicando o logaritmo   equação 1.6 temos $\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_A}{1000K} \frac{1000}{T}$ Se $A = \ln \sigma_0$ e $B = \frac{E_A}{1000K}$ temos $Y(x) = A + Bx$ que é a equação que traduz a regressão linear aos pontos experimentais, assim:

$$E_A = -B(-0,08625) \text{ (eV)} \quad 1.7$$

No caso dos filmes intrínsecos, a energia de activação e o hiato óptico, permitem, sem recurso as outras técnicas de caracterização, avaliar a presença de impurezas no filme. As impurezas frequentemente agem como dopantes, e mesmo uma pequena concentração de impurezas, $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ de O ou N, causam uma alteração no nível de Fermi. Para uma camada de Si:H-a não dopada, a energia de activação dever ter um valor próximo de metade do valor do hiato óptico, tipicamente da ordem dos 0,8-0,9eV [2].

A baixa condutividade no escuro do Si:H-a não dopado deve-se   baixa mobilidade dos portadores de carga causada pelos defeitos estruturais. A mobilidade dos portadores de carga nos estados deslocalizados do Si:H-a   cerca de duas ordens de grandeza mais baixa do que no Si-c. Normalmente uma camada intrínseca de Si:H-a é caracterizada por uma mobilidade electrónica de 10 a $20 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e uma mobilidade dos buracos de 1 a $5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [2].

A condutividade no escuro o Si:H-a intrínseco para utilização em células solares deverá ser inferior a $1 \times 10^{-10} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

1.1.4.2 Fotossensibilidade e fotocondutividade

A fotocondutividade (σ_{ph}) representa a diferença entre a condutividade sob iluminação (σ_i) e a condutividade no escuro (σ_d), medidas à temperatura ambiente [9]:

$$\sigma_{ph} = \sigma_t - \sigma_d = e \cdot \mu_n \cdot \Delta_n \quad 1.8$$

Onde, Δ_n representa a concentração de electrões livres fotogerados e μ_n a sua mobilidade.

A fotossensibilidade (S) de um semiconductor é definida como a razão entre a fotocondutividade e a condutividade no escuro e permite inferir sobre a qualidade do material:

$$S = \frac{\sigma_{ph}}{\sigma_d} \quad 1.9$$

Uma boa fotossensibilidade deverá ser superior a 10^5 para o Si:H-a.

1.1.5 Dopagem

O objectivo da dopagem é induzir portadores de carga livres no semiconductor alterando de forma controlada a sua condutividade eléctrica. Em determinados limites, a condutividade aumenta com o aumento da dopagem. Os principais elementos utilizados na dopagem do Si:H-a são os mesmos que os utilizados no Si-c; Boro para a camada tipo p e Fósforo para a camada tipo n [2].

Pensava-se que a dopagem do Si:H-a não era possível, já que a teoria dizia que as impurezas podiam ser facilmente incorporadas na rede aleatória contínua com uma coordenação correspondente à sua configuração de ligações com a mais baixa energia. Esta propriedade da rede aleatória contínua contrasta com a estrutura cristalina, onde devido à ordem a longa distância, os átomos das impurezas são forçados a adoptar a coordenação dos átomos hospedeiros. Na rede aleatória contínua o número de coordenação Z para um átomo de valência N é $Z=8-N$ para $N \geq 4$ e $Z=N$ para $N < 4$.

Esta previsão para a coordenação numa rede aleatória contínua é conhecida como a “regra 8-N”. Por exemplo, um átomo de fósforo com cinco electrões de valência poderia incorporar-se na rede aleatória contínua formando três ligações covalentes com os seus átomos vizinhos, esta situação é ilustrada na Figura 1.7. Para que se possa descrever a configuração dos átomos na estrutura da rede, utiliza-se a notação T_Z^q , onde T é o elemento, Z é o número de coordenação e q a carga do átomo; P_3^0 é um átomo de Fósforo com ligações covalentes com três dos seus vizinhos e é neutro. Na rede do Si:H-a a maior parte do Fósforo é incorporado de acordo com a regra 8-N. Estes átomos adoptam a coordenação ideal três que representa um estado de não dopagem e portanto electricamente inactivo. A eficiência de dopagem no Si:H-a, que é definida como a fracção de átomos dopantes com coordenação quatro, é baixa. Comparando com o Si-c, onde a eficiência de dopagem à temperatura ambiente que é quase igual à unidade se situa entre 10^{-2} e 10^{-3} . Isto significa que é necessário

introduzir concentrações de Fósforo relativamente altas de forma a obter um material com elevada condutividade. Um átomo de Fósforo pode também ser incorporado na rede como um doador neutro P_4^0 como no Si-c, porém esta configuração é caracterizada por uma energia muito mais alta que a energeticamente mais favorável P_3^0 e é portanto instável na rede aleatória contínua. A maioria dos átomos de Fósforo que contribuem para a dopagem não são doadores neutros P_4^0 , mas sim átomos de Fósforo carregados P_4^+ . A formação de P_4^+ no estado carregado é acompanhada pela formação de uma ligação pendente Si_3^- carregada negativamente como ilustrado na Figura 1.7. A configuração P_4^+ e Si_3^- energeticamente mais favorável do que a do doador P_4^0 é chamada de doador por defeito compensado [2].

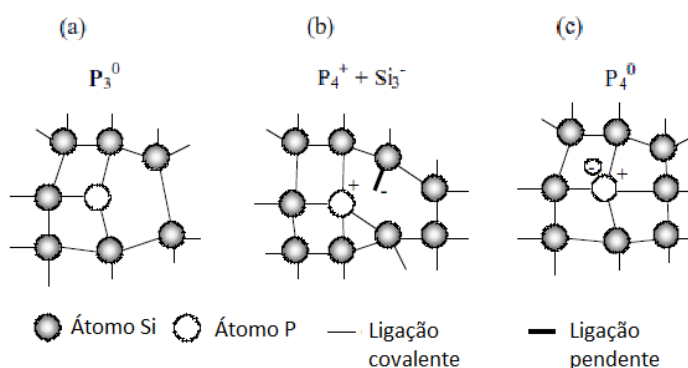


Figura 1.7 – Configurações possíveis para um átomo de fósforo numa rede Si:H-a: (a) o estado não dopante P_3^0 , (b) o estado de doador por defeito compensado $P_4^+ + Si_3^-$, (c) o estado de doador neutro P_4^0 (adaptado de [2]).

A formação de doadores e aceitadores devido a defeitos compensados no caso do Fósforo e do Boro respectivamente, consiste no mecanismo de dopagem mais frequente no Si:H-a. Este modelo de auto-compensação implica a inevitável criação de defeitos do tipo ligação pendente na estrutura do Si:H-a dopado. Assim, o Si:H-a tem uma densidade de defeitos duas a três ordens de grandeza maior que o Si:H-a intrínseco. Por esse motivo o comprimento de difusão dos portadores de carga no Si:H-a é cerca de 100 vezes inferior à do Si-c. Assim, a célula Si:H-a não pode funcionar como uma junção $p-n$, tem de ser introduzida uma camada intrínseca relativamente livre de defeitos entre a camada p e a n .

Uma outra diferença importante entre o Si:H-a e o Si-c é que, quando a concentração de átomos de Boro e Fósforo aumentam, o nível de Fermi não se aproxima da banda de valência (BV) e de condução (BC) mais do que 0,3 e 0,15eV respectivamente [2]. A presença de estados de cauda no hiato não permite a total deslocação do nível de Fermi para a BC e BV. Uma mudança para as BC e BV é acompanhada por um grande aumento de carga espacial dos estados de cauda que compensa a carga criada pelos átomos dopantes. A deslocação limitada do nível de Fermi em camadas dopadas

restringe a acumulação de potencial na junção da célula solar de Si:H-a, resultando numa tensão de curto circuito V_{oc} mais baixo do que o esperado, tendo em conta a energia do hiato.

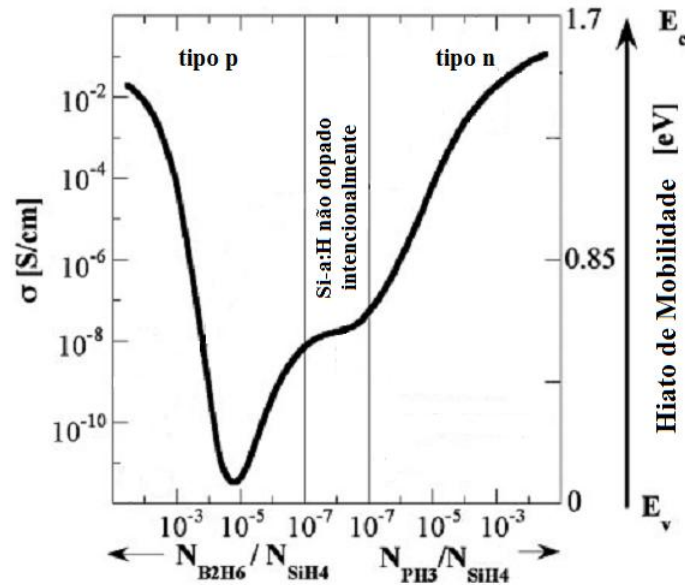


Figura 1.8 – Valores medidos de condutividade no escuro para Si:H-a produzido por PECVD em vidro em função do rácio de dopagem em fase gasosa $N_{B_2H_6}/N_{SiH_4}$ para camadas tipo p e N_{PH_3}/N_{SiH_4} para camadas tipo n (adaptado de [8])

1.2 Deposição do Si:H-a

A tecnologia mais utilizada para a deposição de silício amorfo hidrogenado de elevada qualidade electrónica é a tecnologia de PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* – deposição química de vapores assistida por plasma).

Os plasmas usualmente utilizados na tecnologia PECVD são formados a partir de gases parcialmente ionizados a pressões muito abaixo da atmosférica, usualmente entre 100 mTorr e 10 Torr. A maioria destes plasmas encontra-se muito fracamente ionizados [9].

Nesta tecnologia é normalmente utilizada uma frequência de excitação do plasma de 13,56 MHz. O plasma fornece energia para a dissociação do gás utilizado como fonte de silício, normalmente silano (SiH_4). A dissociação deste gás forma radicais, moléculas reactivas carregadas. Estas são impulsionadas pelo campo eléctrico no plasma e ligam-se entre si no substrato fazendo crescer o filme. Uma das maiores vantagens desta técnica é a utilização de temperaturas baixas, cerca de 200°C.

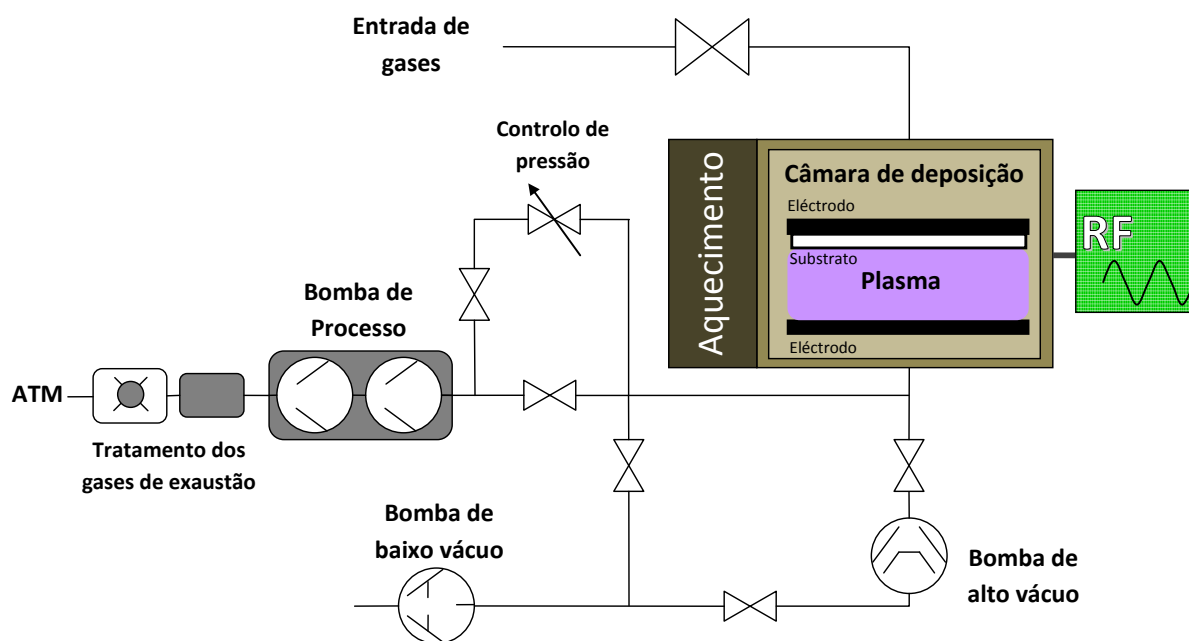


Figura 1.9 – Esquema de um equipamento de PECVD.

Como ilustra a Figura 1.9, o equipamento de PECVD é constituído por cinco componentes essenciais:

- Uma câmara de alto vácuo com eléctrodos paralelos, uma alimentação de rádio frequência e um porta-substratos com aquecimento.
- Equipamentos de controlo de fluxo de gases e pressão da câmara.
- Um sistema de bombeamento de gases para a formação de vácuo capaz de suportar gases reactivos.
- Um sistema de exaustão com tratamento de gases potencialmente perigosos.
- Sistemas electrónicos para controlo de vácuo, pressão, temperatura e um gerador de sinal RF com adaptação de impedâncias.

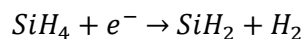
1.2.1 Reacções no plasma

O filme de silício amorfo hydrogenado pode ser obtido a partir do gás silano (SiH_4) diluído em hidrogénio (H_2). A energia associada ao plasma é utilizada para promover um conjunto de reacções químicas, resultantes das colisões que as espécies gasosas sofrem, dando origem à sua decomposição. A energia cinética dos electrões no núcleo do plasma provoca a dissociação, ionização e excitação das espécies através de colisões inelásticas. Para além disso, a energia do bombardeamento iónico das superfícies é uma fonte catalisadora de reacções nas superfícies, desempenhando também um papel importante.

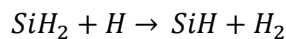
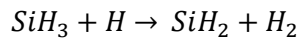
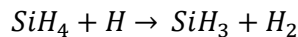
O processo de coalescência das películas depende do número de espécies - fragmentos gasosos que atingem a superfície e que ao interagirem com esta, se depositam, como se pode ver na Figura 1.10. Assim, para se obter depósitos compactos e com baixa incorporação de defeitos, é importante jogar-se com os parâmetros de deposição que vão influenciar o crescimento das películas: a densidade de potência; o fluxo de gás de processo; a pressão do gás dentro da câmara; e a temperatura do substrato. No entanto, o conhecimento dos parâmetros ideais de deposição para um dado reactor, não os torna universais para utilização em todos os reactores. A razão deste facto advém da geometria do reactor, que é um factor da maior importância na determinação do fluxo e energia dos iões que atingem as superfícies. É por esta razão que todos os reactores de deposição devem ser investigados independentemente de modo a se poder determinar com precisão as condições ideais de deposição.

As reacções envolvidas no processo de decomposição do silano que pode ocorrer por fragmentação, por bombardeamento ou por colisões, estão representadas a seguir:

Fragmentação por bombardeamento:

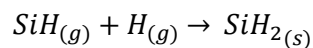
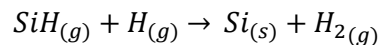


Colisões:

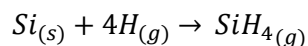
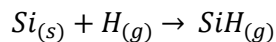


Ocorrem também reacções na superfície do substrato e no filme já depositado:

Superfície do substrato:



Filme já depositado:



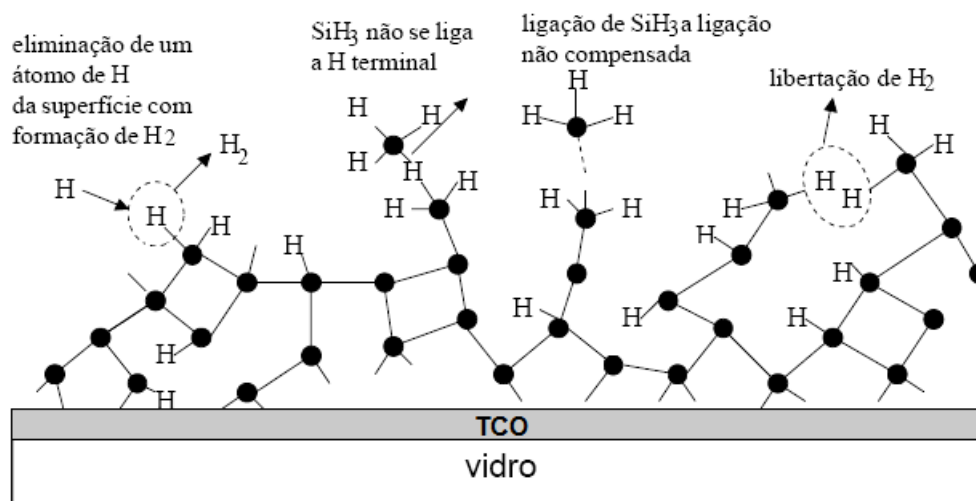


Figura 1.10- Esquema do crescimento da camada de silício amorfo hidrogenado [11].

1.2.2 Influências dos parâmetros de deposição.

A potência absorvida pelo plasma é um dos parâmetros mais influentes na taxa de deposição quer seja pelo comprimento de onda ou pela amplitude do sinal aplicado. Num reactor capacitivo, a potência situa-se geralmente entre 10 e 100 mW/cm². Abaixo de 10 mW/cm² é difícil manter plasma. Uma potência mais elevada resulta numa maior densidade de electrões e da temperatura electrónica no plasma, que facilita a dissociação das moléculas de SiH_4 . O resultado é uma maior concentração de SiH_3 e outros radicais que contribuem para uma maior taxa de deposição. Contudo, o aumento de potência leva à formação de pó. Estas condições de deposição resultam em filmes com qualidade inferior caracterizados por uma maior concentração de ligações de H e SiH_2 no filme. De forma a facilitar a formação de uma estrutura de Si compacta sob condições de altas taxas de deposição, é necessário reduzir a formação de ligações SiH_2 . Isto é possível baixando a temperatura electrónica no plasma ou aumentando a temperatura de deposição. A temperatura electrónica no plasma pode ser reduzida aumentando a frequência de excitação. A temperatura de deposição mais alta promove a difusão de radicais mais elevados na superfície em crescimento [1] [2].

Para a deposição de Si:H-a é normalmente utilizada uma pressão entre 0,5 e 1Torr. A pressão define a quantidade de gás dentro da câmara de deposição para uma determinada temperatura e é um dos principais parâmetros a influenciar a uniformidade, taxa de deposição e qualidade electrónicas dos filmes. Pressões mais baixas favorecem a uniformidade do filme e pressões mais altas (acima de 1Torr) são geralmente utilizadas para obtenção de filmes com grau de cristalinidade. Para um mesmo fluxo de gases, a taxa de deposição aumenta com pressões mais altas, já que existe mais gás dentro da câmara de deposição.

A temperatura do substrato situa-se normalmente entre 150 e 350 °C. Em temperaturas mais baixas, é incorporado mais hidrogénio no filme, o que aumenta ligeiramente o E_{op} . Contudo a temperaturas interiores a 150 °C podem formar-se poeiras no plasma a não ser que se utilize uma maior diluição em hidrogénio. Para temperaturas acima de 350 °C a qualidade do filme degrada-se já que existe um aumento de defeitos como as ligações pendentes.

A distância entre eléctrodos situa-se normalmente entre 1 e 5 cm para deposição de Si:H-a. Um menor espaçamento promove uma maior uniformidade de deposição, por outro lado, com distâncias maiores é mais fácil manter o plasma estável.

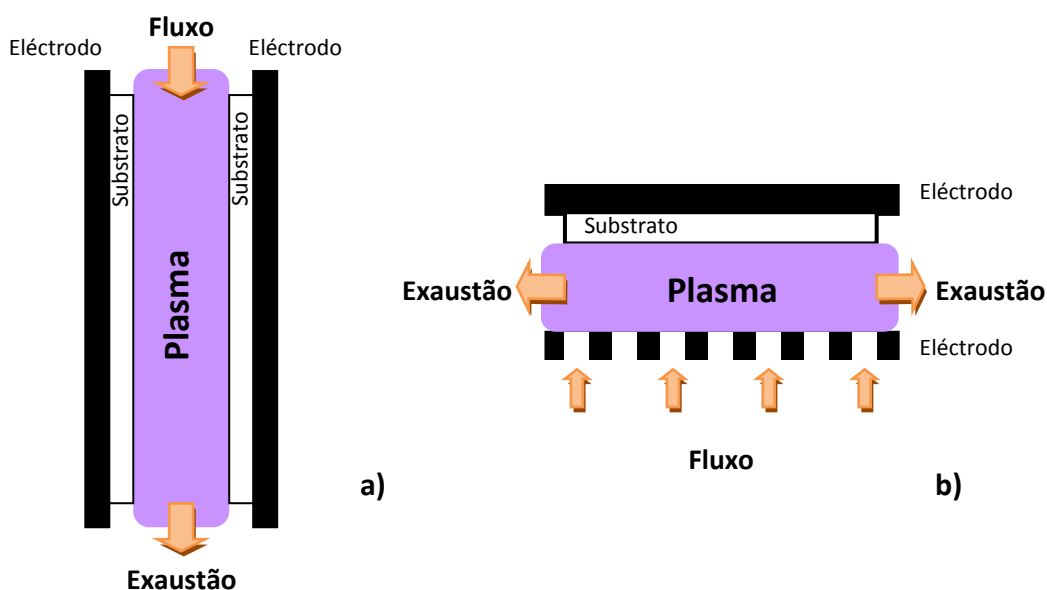


Figura 1.11 – Geometrias de reactor: a) eléctrodos verticais com fluxo descendente linear; b) eléctrodos horizontais com chuveiro de gases inferior.

O fluxo de gás a usar, que é o volume de gás que entra na câmara numa unidade de tempo, é dependente da taxa de deposição e da área dos eléctrodos. As moléculas de gás podem ser depositadas no substrato ou nas paredes do reactor, as remanescentes são bombeadas para fora da câmara. Para produção em massa podem ser utilizadas condições que optimizem a utilização dos gases (maior potência RF ou fluxos mais baixos), mas isto pode comprometer a qualidade do filme em reactores de fluxo descendente linear, já que é impossível manter a diluição dos gases constante ao longo dos substratos á medida que estes são consumidos como facilmente se depreende pela Figura 1.11.

A diluição do silano em hidrogénio melhora a estabilidade do filme de Si:H-a e reduz a foto-degradação. Contudo à medida que a diluição em H_2 aumenta a taxa de deposição diminui. Para diluições muito elevadas (tipicamente superiores a 96% $H_2/(H_2+SiH_4)$) podem formar-se nano/microcristais no filme função da pressão e potência RF assim como da espessura do filme.

Durante a deposição de Si:H-a a diluição do gás com hidrogénio tem os seguintes efeitos:

- 1) O hidrogénio atómico provoca a erosão superficial do filme em crescimento, removendo ligações fracas ou sob tensão.
- 2) Um elevado fluxo de hidrogénio atómico promove a difusão pela superfície dos radicais para que estes se possam mover para configurações energeticamente mais favoráveis.
- 3) O hidrogénio atómico difunde-se através da rede atómica compensando ligações pendentes e formando uma estrutura mais estável.

Por estas razões uma elevada diluição é um dos factores essenciais à formação de nano/microcristais de silício.

1.3 Estrutura de uma célula de Si:H-a

Como visto anteriormente, no Si:H-a o comprimento de difusão dos portadores de carga é muito inferior à do Si-c. No Si:H-a dopado esse valor é ainda menor. Por esta razão, os portadores de carga fotogerados recombinar-se-iam nas camadas dopadas de Si:H-a antes de chegar à região de depleção da junção p-n. Assim, o desenho das células solares de Si:H-a é diferente das vulgares células cristalinas de junção p-n.

A célula solar de silício amorfo consiste em três camadas principais: uma camada tipo p de $^1SiC:H$ -a, uma intrínseca e outra tipo n ambas de Si:H-a, as quais formam uma junção p-i-n. As camadas dopadas são normalmente muito finas: uma camada tipo p com ~10nm de espessura e uma camada tipo n com ~20nm. As camadas dopadas têm duas funções nesta estrutura. A primeira é estabelecer um campo eléctrico interno através da camada intrínseca. O campo eléctrico deverá ser suficientemente forte para assegurar que os portadores de carga fotogerados são colectados. A intensidade do campo eléctrico, que depende do nível de dopagem das camadas p e n, deve ser tal que toda a espessura da camada intrínseca se encontre deplectida. A segunda é estabelecer o contacto eléctrico entre a parte de silício da célula e os eléctrodos externos, assim há que garantir

¹ O carbono tem a função de aumentar o hiato do semiconductor. Sendo a camada p frontal relativamente á incidência da luz convém que esta não absorva na mesma gama de comprimentos de onda da camada intrínseca. Caso contrário as perdas por absorção indevida aumentariam.

que este contacto óhmico apresenta poucas perdas. Portanto as camadas dopadas p e n devem ter uma condutividade suficientemente alta para garantir uma elevada tensão interna na junção p-i-n e uma baixa resistência eléctrica.

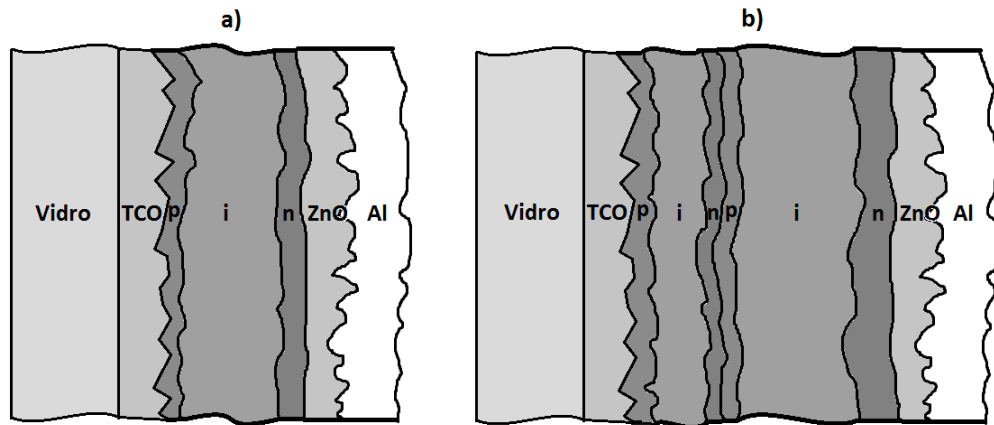


Figura 1.12 – Esquema da estrutura celular de uma célula de Si:H-a com camada reflectora de ZnO e contacto posterior de alumínio; a) Junção única Si:H-a p-i-n b) Tandem, junção dupla Si:H-a/Si:H-a p-i-n-p-i-n.

A qualidade do material da camada intrínseca, a intensidade e perfil do campo eléctrico determinam a colecção dos portadores de carga foto gerados e portanto as características da célula solar. O perfil do campo eléctrico na camada de absorção depende fortemente da densidade de defeitos e da sua distribuição ao longo da camada intrínseca assim como das interfaces com as camadas dopadas. Os portadores de carga movem-se na célula em direcção às camadas dopadas, os electrões para a camada tipo n e os buracos para a camada tipo p onde são colectados pelos eléctrodos. O mecanismo dominante de transporte é deriva por acção do campo eléctrico. A determinação da espessura ideal da camada intrínseca é crucial. A espessura desta camada é um compromisso entre absorção, que é maior numa camada mais espessa, e a colecção, que melhora quando a espessura da camada diminui. A figura seguinte apresenta um esquema do funcionamento de uma célula solar incluindo o mecanismo de absorção da radiação e a geração e transporte de cargas ao longo das camadas.

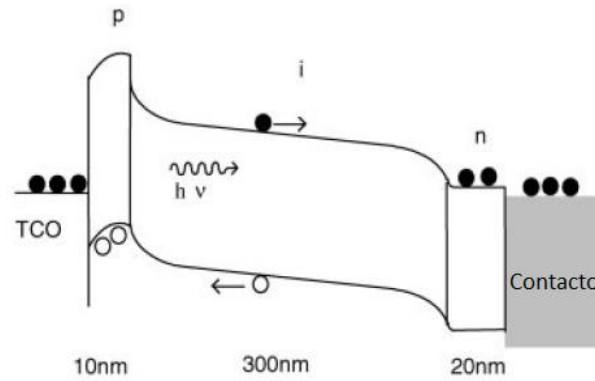


Figura 1.13 – Esboço do diagrama de bandas de energia de uma célula solar Si:H-a de junção única p-i-n. Os círculos cheios representam electrões e os círculos vazios buracos [6].

O campo eléctrico não é uniforme ao longo da camada intrínseca já que este depende fortemente da distribuição de cargas espaciais. A carga espacial na camada i resulta de portadores de carga presos nos estados localizados que não podem ser ignorados como acontece frequentemente no Si-c. Devido à elevada densidade de estados localizados no hiato, as cargas presas nestes estados contribuem substancialmente para a carga total do dispositivo e determinam o perfil do campo eléctrico. A presença de uma grande quantidade de defeitos nas interfaces com as camadas dopadas pode originar um forte campo eléctrico nestas regiões de interface, enquanto que na camada intrínseca o campo eléctrico é relativamente baixo.

1.3.1 A célula de junção dupla Si:H-a/Si:H-a (tandem)

De forma a alcançar eficiências estabilizadas mais altas nas células de Si:H-a, foi adoptada uma estrutura com duas junções. Nesta estrutura duas células são sobrepostas uma sobre a outra, a chamada estrutura de multicamada (tandem) que está esquematizada na Figura 1.12 b). A vantagem desta estrutura está na utilização de camadas intrínsecas mais finas com diferentes hiatos ópticos, o que origina uma absorção mais abrangente do espectro solar, assim como uma diminuição da foto-degradação quando comparada com uma célula de junção única, devido ao campo eléctrico mais intenso nas camadas intrínsecas [7]. Como visto anteriormente, o campo eléctrico na camada i é função da espessura e da dopagem das camadas p e n. Assim, o forte campo eléctrico na camada i da célula de topo diminui a sua degradação sob iluminação e por outro lado, funciona como um filtro de radiação para a célula de fundo, o que consequentemente também diminui a foto-degradação desta [6].

Existem dois requisitos essenciais na estrutura tandem: i) A corrente gerada no ponto de potência máximo tem de ser igual para cada junção p-i-n. ii) A recombinação na junção túnel entre as células constituintes não pode ter perdas eléctricas ou ópticas elevadas. Na Figura 1.14 b) pode ver-se um esboço do diagrama de bandas de uma célula tandem.

Para que se cumpra o primeiro requisito, a espessura das camadas activas das junções têm de ser optimizadas em separado. O método mais comum para optimizar a espessura é produzir células tandem mantendo a espessura da célula de topo e fazer variar os parâmetros da célula de fundo ou vice-versa. Este primeiro requisito deve-se ao facto das junções estarem ligadas em série e a corrente total da célula ser igual ou inferior à corrente da junção que menos corrente produz. A corrente gerada em cada junção pode ser optimizada fazendo variar a sua absorvância ou de forma prática a sua espessura. O equilíbrio das correntes nas duas junções pode ser examinado através da medição de resposta espectral. Actualmente, este procedimento experimental é precedido pelo cálculo da corrente fotogerada nas duas junções recorrendo a equações exponenciais simples que permitem determinar o rácio de espessuras entre a célula de topo e a célula de fundo numa célula tandem Si:H-a/ Si:H-a. A modelação computacional desempenha aqui um papel crucial [7].

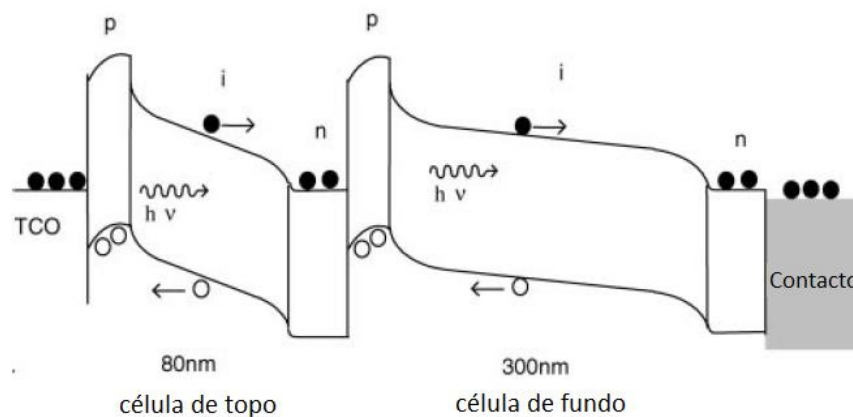


Figura 1.14 – Esboço do diagrama de bandas de energia de uma célula solar Si:H-a junção dupla tandem p-i-n-p-i-n. Os círculos cheios representam electrões e os círculos vazios buracos [6].

Numa célula tandem optimizada, o Factor de Forma (FF) estabilizado é superior ao de uma célula de junção única com a espessura total de camada intrínseca igual. A tensão de Circuito Aberto (V_{oc}) da célula tandem é o somatório das duas células.

Na estrutura da célula de Si:H-a os hiatos ópticos são facilmente ajustados recorrendo a ligas com outros elementos como o germânio ou através da utilização de silício micro-cristalino ou nano-estruturado, que possui um hiato óptico inferior ao silício amorfo. As diferenças entre o hiato óptico

da célula de topo e da célula de fundo traduzem-se num aumento significativo da eficiência, como está indicado na figura 1.13. Nesta modelação, o hiato óptico para a célula de topo e para a célula de fundo ronda os 1,75 e 1,10 eV respectivamente.

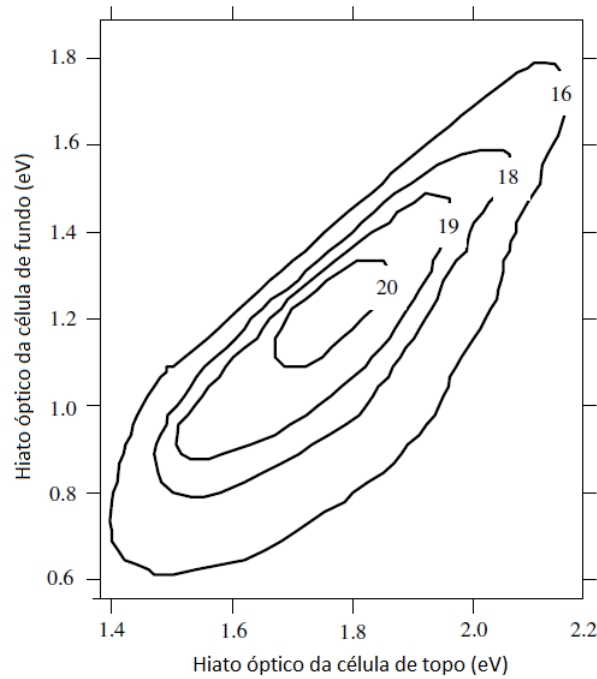


Figura 1.15 – Gráfico de contorno da constante de eficiência de conversão de uma célula solar tandem baseada em Si-a em função da variação do hiato óptico E_{op} da célula de topo e da célula de fundo [1].

A célula de topo com um hiato óptico maior absorve os comprimentos de onda equivalentes aos azuis e aos verdes, enquanto que a célula de fundo com um hiato óptico menor absorve os comprimentos de onda equivalentes aos vermelhos e infra-vermelhos, que são transmitidos através das células de topo. A Figura 1.16 ilustra as diferentes regiões do espectro absorvidas nas diferentes células.

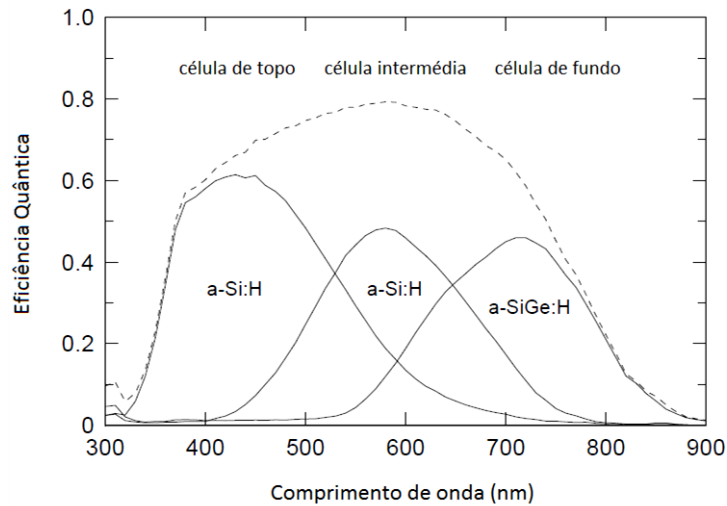


Figura 1.16 – Eficiência quântica de uma célula solar de junção tripla Si:H-a/ Si:H-a/ SiGe:H-a [6].

No caso em que a célula é feita com silício microcristalino, o espectro de eficiência quântica é alargado para a região do infravermelho. Na Figura 1.17 pode ver-se um esboço da secção de uma célula micro-cristalina p-i-n/p-i-n num substrato de vidro e também do espectro da resposta espectral.

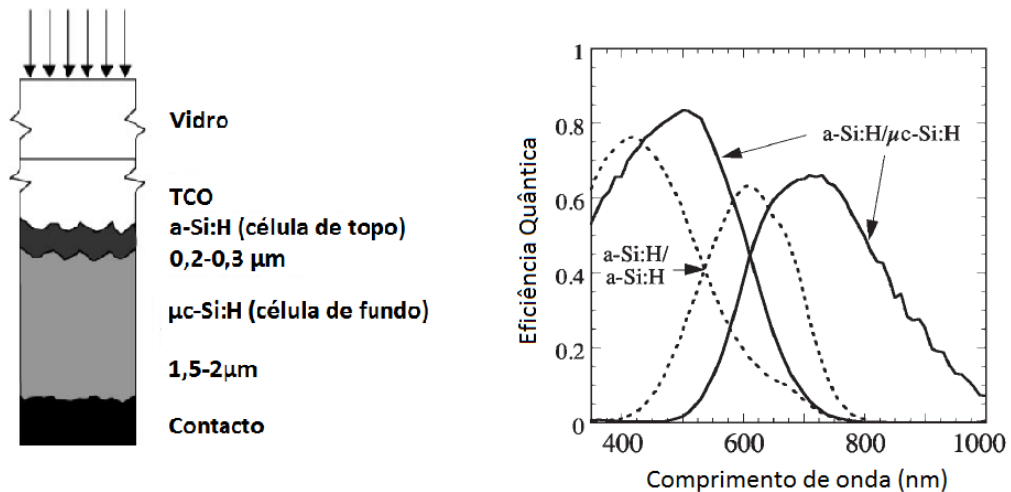


Figura 1.17 – Esquema da estrutura de uma célula tandem micro-cristalina numa configuração de superestrato: vidro/TCO/p-i-n Si:H-a/p-i-n Si:H-µc e a sua resposta espectral comparada com uma tandem p-i-n Si:H-a (adaptado de [8]).

1.3.1.1 Junção túnel

A junção n-p na interface entre as junções p-i-n que constituem a célula tandem funciona como um diodo n-p que é polarizado inversamente quando a célula está em funcionamento. Para o correcto funcionamento da célula tandem é necessário um contacto óhmico entre os componentes da célula ao invés de um contacto rectificador. O problema em obter um contacto óhmico entre os

componentes pode ser solucionado com a utilização de uma chamada junção túnel. Esta junção assegura que todos os electrões que chegam à camada n da célula de topo se recombinaem nesta junção com todos os buracos que chegam à camada p da célula de fundo. A recombinação dos portadores de carga fotogerados nesta interface mantém o fluxo de corrente através da célula solar. Um elevado campo eléctrico nesta junção n-p facilita o tunelamento dos portadores para os estados formados no centro da junção. A recombinação efectiva dos portadores dá-se nestes estados. Quando a junção n-p funciona como um bom contacto óhmico, o Voc da célula é a soma das tensões de curto-circuito das junções p-i-n constituintes [2].

1.3.2 Característica I-V de uma célula solar

A corrente da célula solar pode ser expressa a partir da equação:

$$I = -I_L + I_D \quad 1.10$$

Onde I é a corrente eléctrica da célula, I_L é a corrente fotogerada e I_D é a corrente do díodo no escuro.

Por sua vez, a corrente do díodo ideal no escuro, I_D , é dada por:

$$I_D = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{AKT}\right) - 1 \right] \quad 1.11$$

Onde I_0 é a corrente de saturação do díodo, q é a carga do electrão, V é a tensão, K é a constante de Boltzmann, T a temperatura em Kelvin e A o factor de qualidade do díodo (idealmente é 1). Substituindo a equação 1.11 na equação 1.10, obtém-se a expressão da corrente da célula ideal:

$$I = -I_L + I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{AKT}\right) - 1 \right] \quad 1.12$$

A corrente da célula ideal está ilustrada no circuito eléctrico da Figura 1.18.

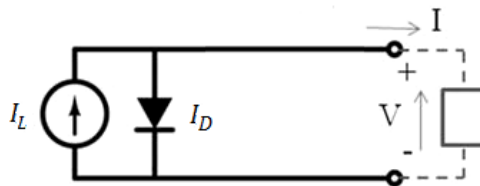


Figura 1.18 – Circuito equivalente de uma célula solar ideal.

Na célula real há que ter em conta as imperfeições na região da junção e a resistência eléctrica que os contactos metálicos, pelo que a corrente passa a ser definida de acordo com a seguinte expressão:

$$I = -I_L + I_0 \left[\exp\left(\frac{qV + IR_s}{AKT}\right) - 1 \right] + \frac{V}{R_{SH}} \quad 1.13$$

Onde R_s é a resistência em série, associada às perdas óhmicas dos contactos e/ou interface contacto-semicondutor, e R_{SH} a resistência em paralelo, associada às correntes de fuga na região da junção. Na figura seguinte está esquematizado o circuito equivalente de uma célula solar real.

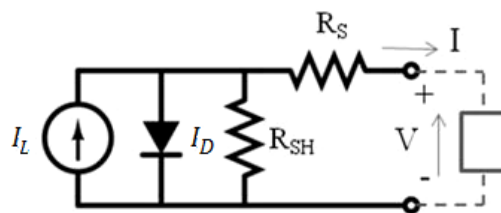


Figura 1.19 – Circuito equivalente de uma célula solar real.

A curva característica de uma célula solar está esquematizada na Figura 1.20.

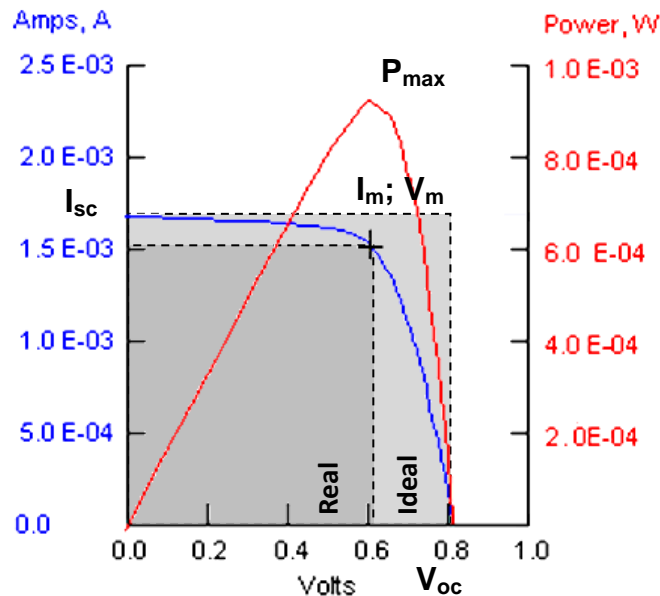


Figura 1.20 - Curva característica I-V de uma célula solar.

Os parâmetros característicos das células solares são:

Corrente de curto-circuito I_{CC} - máxima corrente que o dispositivo atinge, quando a tensão é nula.

$$V = 0 \Rightarrow I_L = I_{CC} \quad 1.14$$

Tensão de circuito aberto V_{OC} - tensão atingida quando a corrente é nula.

$$I = 0 \Rightarrow V_{OC} = \frac{KT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_o} - 1\right) \quad 1.15$$

Potência máxima $P_{máx}$ – valor máximo de potência que o dispositivo pode atingir. Corresponde ao ponto da curva I-V do produto da corrente máxima pela tensão máxima.

$$P_{max} = V_m \times I_m \quad 1.16$$

Factor Forma (FF) – razão entre a potência máxima atingida pelo dispositivo e a potência teórica. Como o valor da potência teórica é sempre superior ao da potência máxima, o FF é sempre inferior a um. Quanto maior o factor forma maior o rendimento. O factor de forma é uma medida importante da qualidade do material depositado pois está dependente da resistência série e da resistência paralelo da célula (idealmente 1 quando $R_s=0$ e $R_{sh}=\infty$ como se pode ver na figura seguinte).

$$FF = \frac{V_m \times I_m}{V_{OC} \times I_{CC}} \quad 1.17$$

Rendimento ou eficiência de conversão η – quociente entre a potência de saída (potência máxima) e a potência da luz. O rendimento da célula está directamente relacionado com as perdas de energia, quanto maior elas forem, menor o rendimento e também com o tipo de material que constitui o dispositivo.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{Luz}} = \frac{V_m \cdot I_m}{P_{Luz}} \quad 1.18$$

Resistência em paralelo R_p - associada à fuga de corrente através da junção, por exemplo devido a imperfeições. Numa boa célula o valor de R_{ph} deve ser elevado (idealmente seria infinita).

$$R_p \cong \left(\frac{dV}{dI}\right)_{I=0} \quad 1.19$$

Resistência em série R_s – associada à resistência dos contactos metálicos e do TCO. Influencia o valor do factor de forma e o valor da corrente máxima (deve ter um valor baixo, idealmente seria zero).

$$R_s \cong \left(\frac{dV}{dI}\right)_{V=0} \quad 1.20$$

1.4 Foto-degradação e o efeito Staebler-Wronski

Nas primeiras horas de exposição à radiação solar uma célula de Si:H-a baixa significativamente a sua eficiência. As células de junção única são mais vulneráveis a esta foto-degradação com uma redução na eficiência que pode chegar a 30%. As células com mais que uma junção podem sofrer uma diminuição na sua potência de 10 a 20% [1]. A maioria desta degradação é devida ao chamado efeito Staebler-Wronski.

O efeito Staebler-Wronski, ESW, é uma alteração estrutural e optoelectrónica do Si:H-a induzida pela luz. Uma característica essencial do ESW é a metaestabilidade dos seus efeitos, isto é, estes são reversíveis por aplicação de temperaturas elevadas. Em campo, uma célula de Si:H-a pode recuperar grande parte da potência perdida pelo ESW se estiver exposta sazonalmente a temperaturas muito acima da sua temperatura de funcionamento. É também possível reverter quase totalmente o ESW com um recozimento acima de 150°C.

A principal causa do ESW é a formação adicional de ligações pendentes devido à migração dos átomos de hidrogénio sob iluminação intensa. O consequente aumento da densidade de estados traduz-se num decréscimo da condutividade do Si:H-a e alterações no hiato. Assim a principal consequência do ESW é a diminuição da corrente produzida pela célula e portanto reflecte-se na eficiência e a potência de saída.

O motivo pelo qual as células com mais que uma junção sofrem menos foto-degradação é a menor espessura das camadas fotogeradoras frontais. O ESW é tanto menor quanto maior for o campo eléctrico na camada i, assim, uma menor espessura da camada i ou uma dopagem mais forte das camadas p e n podem diminuir significativamente o ESW. Estas camadas frontais têm outro papel, absorvem parte da radiação e servem de filtro para as junções seguintes, reduzindo assim a intensidade de radiação nestas junções e consequentemente o ESW.

1.5 Ferramentas da Qualidade

1.5.1 Desenho de experiências (DOE - *Design Of Experiments*)

O desenho ou planeamento de experiências é uma técnica estatística de extrema utilidade para análise dos problemas da qualidade e melhoria contínua do desempenho de qualquer processo produtivo. A primeira abordagem sobre o assunto foi feita por R.A. Fisher, nos anos 20, em

Inglaterra, com planeamentos relacionados com a agricultura. Vários desenhos foram sendo estudados ao longo dos anos, com aplicações em várias áreas, como, por exemplo, na agricultura, medicina e indústria.

O desenho de experiências, quando aplicado na fase de concepção, permite determinar quais são os factores que afectam determinadas características do produto (as “respostas” nas terminologias do método) e quais os melhores níveis desses factores de forma a aumentar a resistência do produto a condições exteriores, satisfazendo, portanto, o consumidor/cliente. A metodologia permite diminuir a variação de produtos e processos já existentes, contribuindo assim para uma melhoria contínua da Qualidade.

Em primeiro lugar é importante definir alguma nomenclatura utilizada no DOE. A experiência ou ensaio, é um teste no qual se efectua, propositadamente, alterações de certas variáveis ou parâmetros do processo, os chamados factores, para observar as mudanças que ocorrem numa ou mais características do produto e identificar as respectivas causas. Os factores (controláveis) são variáveis cujos valores são alterados segundo determinados níveis pelo investigador com o intuito de se determinar o efeito numa ou mais respostas. Os níveis são os valores que os factores assumem e a resposta é a característica que se mede durante a experimentação a qual se pretende otimizar. O efeito de um factor é a alteração média observada na resposta quando o factor muda de nível.

Qualquer desenho ou planeamento requer, antes da sua execução, uma abordagem sistemática para que a sua aplicação dê resultados positivos. Assim, seguem-se os seguintes pontos:

1. Definição clara dos objectivos da experiência.
2. Análise dos antecedentes e experiencias feitas anteriormente.
3. Selecção das respostas e dos respectivos métodos de medição.
4. Selecção dos factores a experimentar e respectivos níveis.
5. Análise prévia das possíveis interacções entre os factores experimentados.
6. Identificação dos factores que permaneceram constantes no decurso da experimentação.
7. Identificação de restrições à experimentação.

1.5.1.1 Planeamento Clássico

No planeamento factorial completo é seleccionado um número fixo de níveis para cada uma das variáveis independentes (factores) e efectua-se experiências com todas as combinações possíveis desses factores com o objectivo de analisar o efeito numa, ou mais variáveis dependentes (respostas).

À medida que o número de factores aumenta num planeamento factorial 2^k , o número de experiências necessárias para se estudarem todas as combinações aumenta rapidamente. Assim sendo, por vezes é necessário utilizar o Planeamento Factorial Fraccionado de forma a estudar um grande número de factores com um número mínimo de experiências possíveis. Em geral este é representado por 2^{k-p} experiências, sendo o fraccionado $1/2^p$, onde k representa o número de factores e p o número de geradores independentes. A “Relação de Definição” é formada em função desses p geradores e das suas interacções. Cada efeito encontra-se confundido com $(2^p - 1)$ efeitos. Um planeamento factorial fraccionado tem uma resolução R igual à palavra mais curta da “Relação de Definição”:

Resolução III: os efeitos principais não estão confundidos com outros efeitos principais, mas estão com interacções de dois factores, e interacções de dois factores também estão confundidas umas com as outras.

Resolução IV: os efeitos principais não estão confundidos nem entre si nem com interacções de dois factores estão confundidas umas com as outras.

Resolução V: tanto os efeitos principais como as interacções de dois factores não estão confundidos entre si, mas as interacções de três factores estão confundidas com as de dois factores.

Normalmente usam-se fraccionados com a mais alta resolução possível de forma a evitar que as interacções de ordem inferior estejam confundidas entre si. Neste trabalho foi utilizado o planeamento factorial completo com a matriz de planeamento presente na Tabela 1.1, ou seja $p=0$.

Tabela 1.1 – Matriz Ortogonal de planeamento do factorial completo 2^3 .

Ordem padrão	Factores			AB	AC	BC	ABC	Respostas
	A	B	C					
(1)	-	-	-	+	+	+	-	Y_1
a	+	-	-	-	-	+	+	Y_2
b	-	+	-	-	+	-	+	Y_3
ab	+	+	-	+	-	-	-	Y_4
c	-	-	+	+	-	-	+	Y_5
ac	+	-	+	-	+	-	-	Y_6
bc	-	+	+	-	-	+	-	Y_7
abc	+	+	+	+	+	+	+	Y_8

1.5.1.2 Análise de variância

Com a análise de variância, ANOVA, analisa-se resultados com base numa distribuição de Fisher.

Tabela 1.2 – ANOVA

Fonte de variação	SS	g.l.	MS	F ₀
Entre tratamentos	SS _x	t-1	SS _x /(t-1)	MS _x / MS _w
Erro interior	SS _w	N-t	SS _w /(N-t)	-
Total	SS _T	N-1	-	-

Onde SS_T, SS_x e SS_w são a Soma dos Desvios Quadráticos e MS_T, MS_x, MS_w a Variação dos Desvios Quadráticos Médios calculados a partir das seguintes expressões:

$$SS_x = \frac{\left[\left(\sum x \right)^+ - \left(\sum x \right)^- \right]^2}{2^{k-p-1} \times r} = \frac{(\text{Contraste } X)^2}{2^{k-p-1} \cdot r} \quad 1.21$$

$$SS_T = SS_w + SS_x \quad 1.22$$

$$MS_x = \frac{SS_x}{g.l.} \quad 1.23$$

$$F_0 = \frac{MS_x}{MS_{erro}} \quad 1.24$$

Com base na distribuição de Fisher o valor de F_0 permite determinar se determinado factor de variação x contribui de forma significativa para a variação expressa nas respostas.

1.5.2 Métodos de Taguchi

Os princípios seguidos por Taguchi são praticamente os mesmos do planeamento de experiências clássico, no entanto este aplica maior ênfase na redução da variação. Tendo em conta que Taguchi era Engenheiro Electrotécnico, muitos dos seus conceitos estão relacionados com a teoria da comunicação (por exemplo, sinal, ruído, potência, etc.).

Taguchi considera três tipos de variáveis no desenho de experiências: as que afectam a variação da resposta (Factores de Controlo), as que afectam a média (Factores de Sinal) e as que não são controláveis e também afectam a variação da resposta (Factores de Ruído). O principal objectivo do planeamento de experiências de Taguchi é determinar os níveis dos factores controláveis (controlo e sinal) que tornam o produto robusto ou insensível ao Ruído.

O planeamento de experiências é efectuado recorrendo a matrizes ortogonais, geralmente representadas por L_n , onde n é o número de experiências. Este tipo de matrizes não é mais do que uma modificação das matrizes clássicas.

1.5.2.1 Análise de variância

A análise de variância pelos métodos de Taguchi considera duas abordagens distintas, a das médias das n observações e a do índice Sinal-ruído. Em algumas situações, no entanto, também se calculam as interações dos factores controláveis e factores de ruído. Os efeitos dos factores controláveis e respectivas variações (SS_x) envolvem cálculos em tudo análogos aos apresentados relativamente ao planeamento clássico:

$$Efeito\ X = \frac{\frac{X_2 - X_1}{n \times r}}{2} \quad 1.25$$

$$SS_x = \frac{(X_2 - X_1)^2}{n \times r} \quad 1.26$$

Onde n é o índice da matriz de Taguchi e r é o número de observações para cada combinação dos factores controláveis.

1.5.2.2 Contribuição líquida de cada Factor

Um conceito introduzido por Taguchi que é usado na análise de variância é a contribuição dada por cada factor.

$$\rho_x = \frac{SS_x - v_x \times MS_{\text{Erro}}}{SS_{\text{Total}}} \times 100 \quad 1.27$$

Onde:

ρ_x – Contribuição percentual do factor X ;

SS_x – Soma dos quadrados do factor X ;

v_x – Graus de liberdade do factor X ;

MS_{Erro} – Variância do Erro;

SS_{Total} – Variação Total.

Estas contribuições são apresentadas na tabela ANOVA e representam a contribuição “líquida” provocada pelo factor em causa. Concluída a análise de variância e a determinação dos factores significativos, escolhem-se os melhores níveis dos factores.

2. A linha de produção

A linha de produção dos módulos fotovoltaicos de Si amorfo está esquematizada na Figura 2.1.

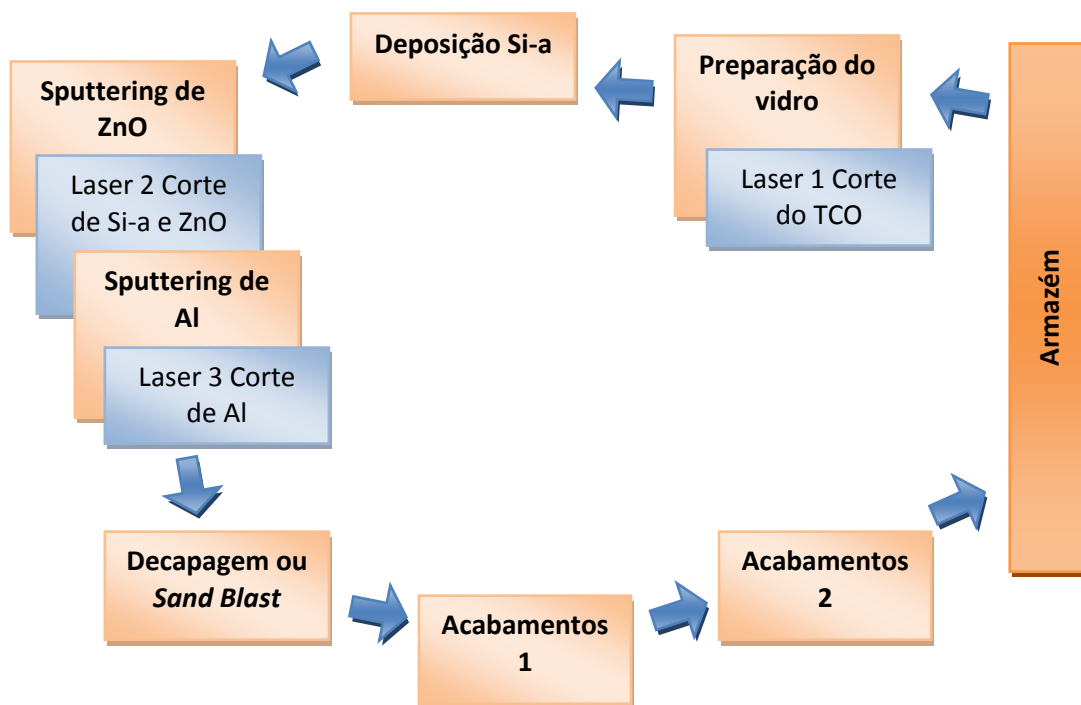


Figura 2.1- Esquema da linha de produção.

Os vidros de $1245 \times 635 \text{ cm}^2$ recobertos por um filme de SnO_2 condutor e transparente (TCO) são comprados a um fornecedor. Na etapa de preparação do vidro são lavados para remover sujidades ao que se segue um corte por LASER para individualizar tiras de TCO com a área pretendida para as células. De seguida são depositados os filmes finos que constituem a célula solar de junção *p-i-n-p-i-n*. É feito um corte por LASER destas camadas que vai permitir a ligação em série entre células após o processo de deposição do Al e respectivo corte por LASER. A realização do módulo termina com os acabamentos (isolamento periférico, encapsulamento e colocação das caixas eléctricas) e o teste eléctrico final.

Na Figura 2.2 mostra-se e um esquema simplificado dos módulos produzidos.

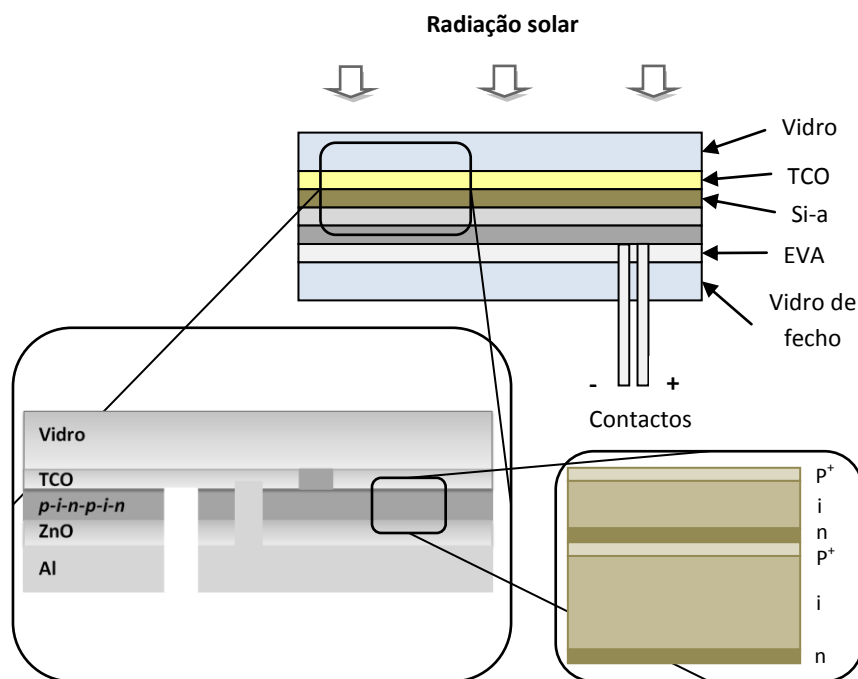


Figura 2.2 - Esquema simplificado dos painéis fotovoltaicos.

Os painéis fotovoltaicos produzidos na Solar Plus, são constituídos por um vidro *soda lime* onde é depositada uma camada de TCO pelo método de *spray* pirólise, esta camada não é mais que um contacto eléctrico que permite a passagem da radiação solar. A Solar Plus compra estes vidros já com o TCO depositado. Sobre a camada de TCO é então depositada uma camada de Si:H-a que é a chamada zona activa onde se dá a fotogeração eléctrica. A camada seguinte de ZnO (óxido de zinco) é optativa, o ZnO é responsável, em certas condições, pela melhoria das propriedades ópticas da célula aumentando assim a potência dos módulos. A camada seguinte de alumínio tem duas funções, actua como contacto eléctrico e camada reflectora da radiação solar que atravessou o silício amorfo promovendo um aumento na fotogeração da camada intrínseca da célula. Finalmente uma camada de material polimérico adesivo de EVA (*Ethylene vinyl acetate*) e um vidro de fecho (vidro janela vulgar) servem de encapsulamento, isolando e protegendo o módulo do meio ambiente.

Na Figura 2.3 está representado o módulo fotovoltaico nas etapas do processo.

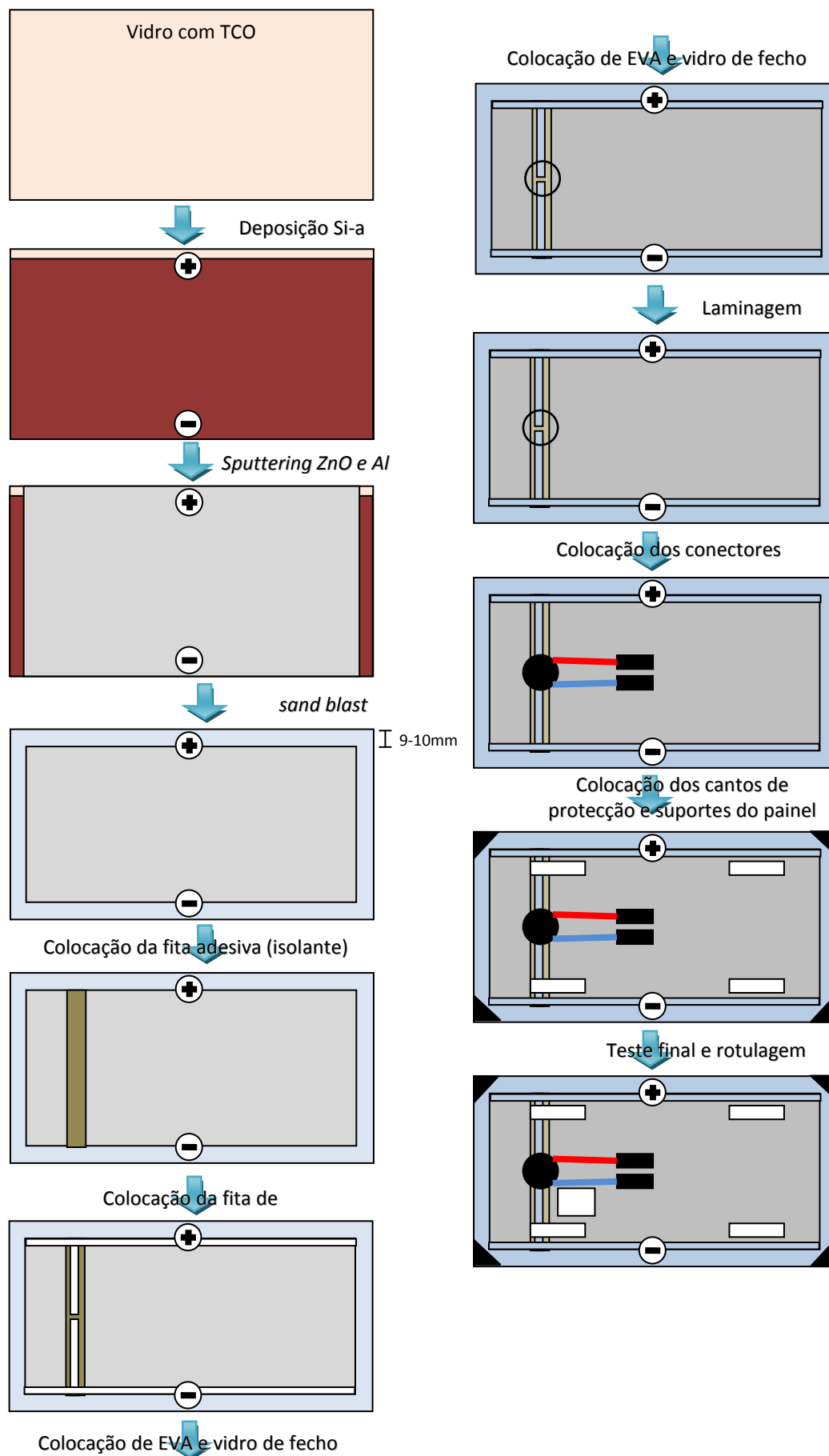


Figura 2.3 – Ilustração do aspecto visual após as etapas de deposição de Si:H-a e *sputtering* de Al.

2.1 Deposição Si:H-a por PECVD

A deposição da célula é feita num porta substratos adequadamente desenhado para o efeito ao qual, daqui em diante se designa apenas por Box. A Box depois de carregada com os painéis é colocada na câmara de deposição, esta possui ligações para as fontes RF (sistema de aplicação do sinal de Radio-Frequência), ligações para termopares e uma entrada de gases.

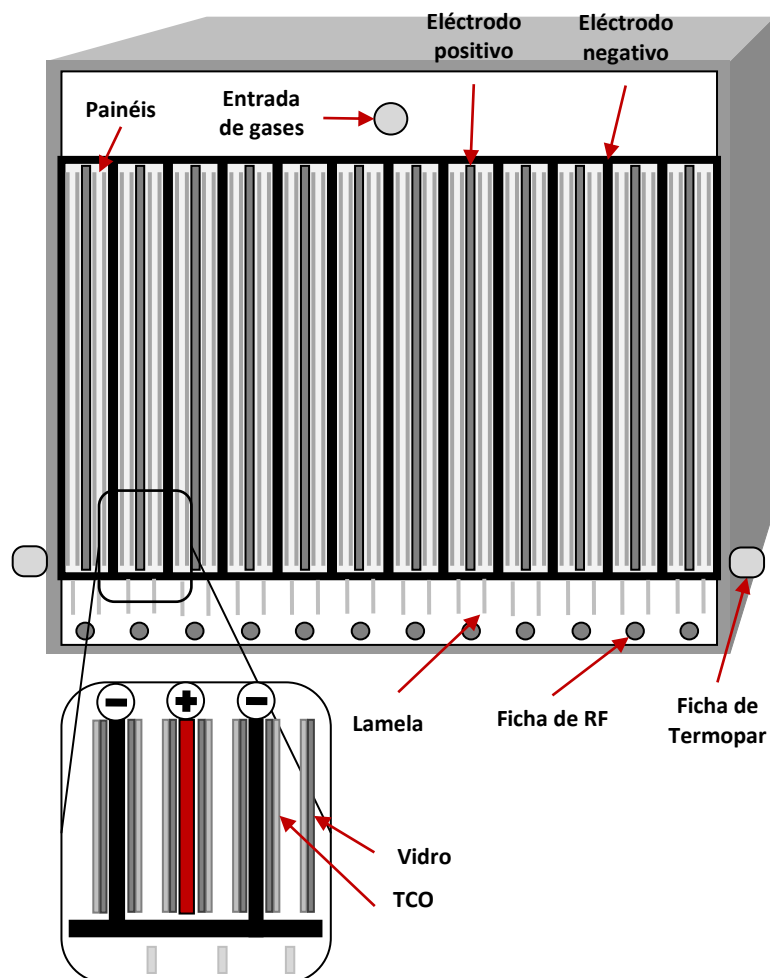


Figura 2.4 – A box ou caixa de deposição.

A box tem uma capacidade de 48 painéis em simultâneo e ligações para 12 fontes de RF ou seja cada fonte de RF é responsável pela deposição de quatro painéis. Esta configuração implica que os TCOs dos vidros se encontrem virados uns para os outros com eléctrodos positivos e negativos dispostos alternadamente, a própria Box é um eléctrodo negativo, por isso colocam-se vidros nas tampas de forma a isolar as laterais da Box e evitar a deposição de Si:H-a nas tampas.

Como se pode ver na Figura 2.5, o fluxo de gases dentro da box é descendente e linear, os gases são injectados no topo da box por uma placa perfurada, o chuveiro, para o espaço entre os eléctrodos onde se forma o plasma. Os gases não utilizados fluem pelos espaços entre as lamelas no fundo da BOX para a câmara de deposição que funciona como parte do circuito de exaustão.

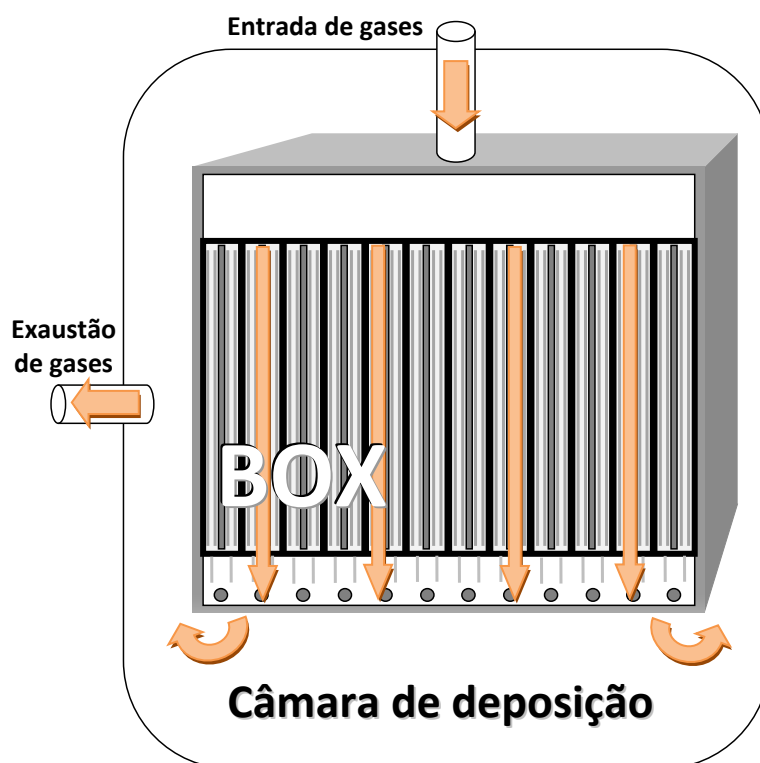


Figura 2.5 – Fluxo de gases dentro da BOX e na câmara de deposição.

2.1.1 O processo de deposição

O processo de deposição da célula solar inicia-se com um pré-aquecimento de toda a Box num forno de pré aquecimento durante aproximadamente quatro horas até a temperatura do conjunto atingir os 175-180°C.

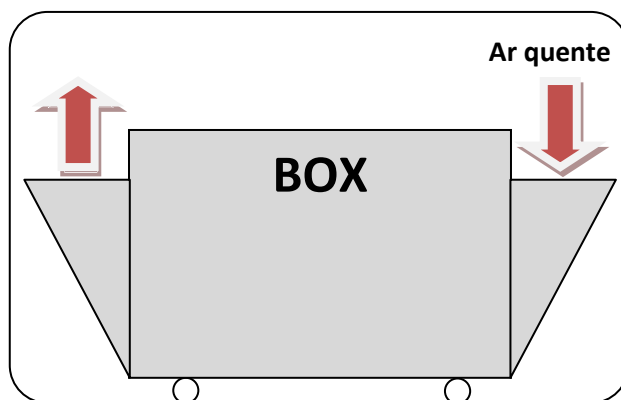


Figura 2.6 – Esquema do forno de pré-aquecimento.

Após o pré-aquecimento, coloca-se a Box na câmara de deposição. A deposição de Si:H-a por PECVD é uma técnica complexa, nela incluem-se sistemas de baixo vácuo e alto vácuo, sistemas de aquecimento, fontes de radiofrequência, sistemas de tratamento de gases², etc. Na figura seguinte, apresenta-se um esquema simplificado do sistema de deposição, com os seus principais sistemas e válvulas, a câmara de deposição, a bomba difusora responsável pelo alto vácuo ou a bomba de vácuo primário responsável pelo baixo vácuo.

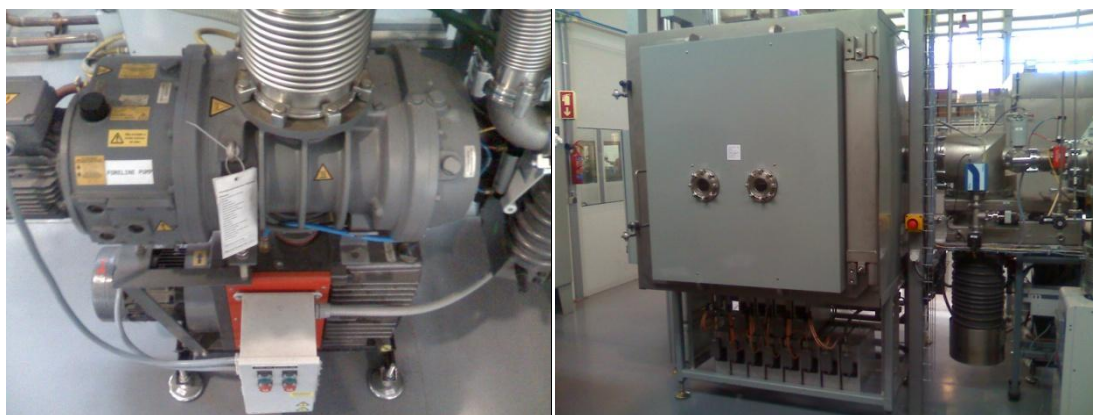


Figura 2.7 – Bomba de vácuo primário à esquerda; Câmara de deposição à direita.

² O tratamento dos gases é feito por um equipamento chamado *Spectra Z*. Este faz a combustão dos gases provenientes da câmara de deposição com uma mistura de gás propano e ar comprimido antes da sua libertação para a atmosfera.

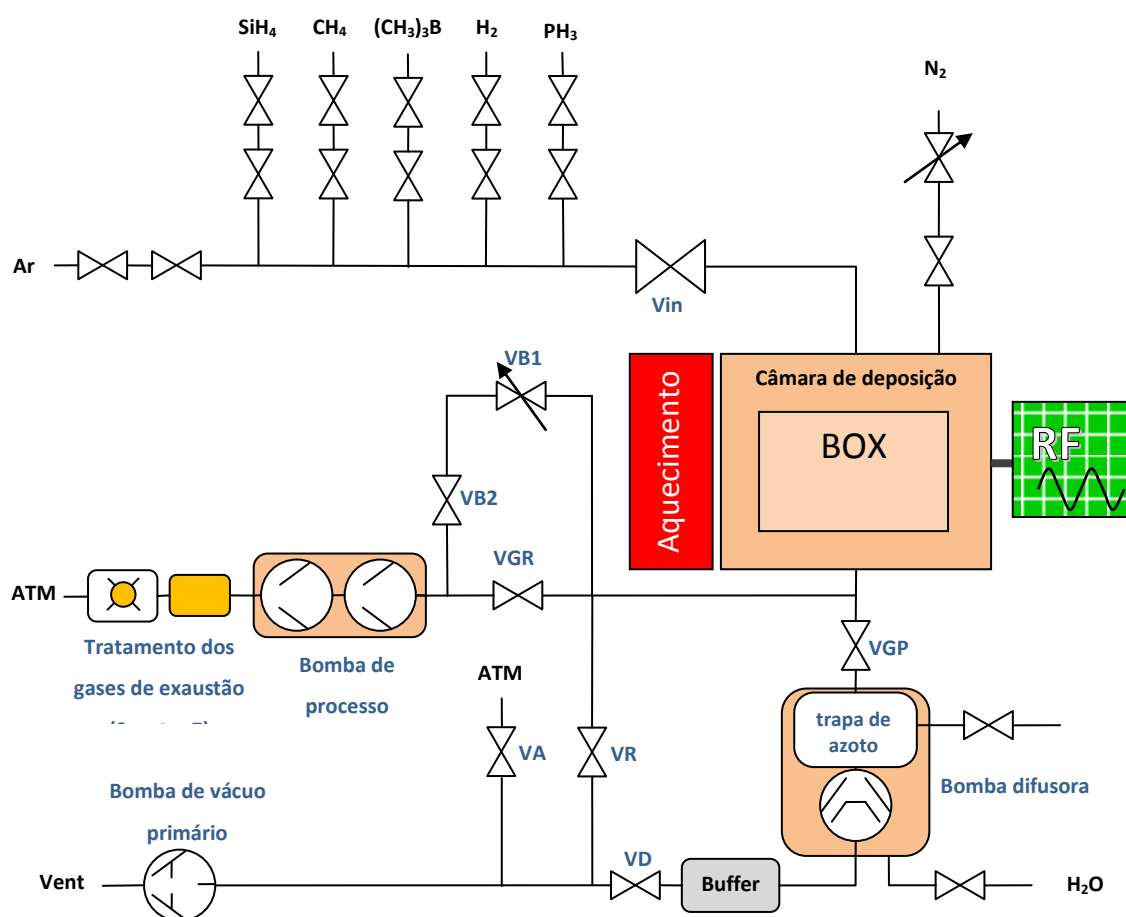


Figura 2.8 – Esquema simplificado do equipamento de deposição Si:H-a.

As figuras seguintes mostram alguns dos componentes do esquema representado na Figura 2.8.



Figura 2.9 – Bomba difusora e trapa de azoto líquido à esquerda; bomba de processo à direita.

A deposição das diferentes camadas que constituem a célula é um processo controlado por computador e que envolve etapas sequenciais bem definidas, por questões de segurança. Para cada

deposição, depois de todos os sistemas de refrigeração das bombas de vácuo, ar comprimido, azoto líquido e gasoso e o computador terem sido iniciados, procede-se da seguinte forma:

- Com os gases todos fechados, faz-se vácuo primário seguido de vácuo secundário e liga-se a trapa de azoto líquido³, retirando assim todos os contaminantes que se encontrem dentro da câmara.
- Faz-se o *Argon test* que não é mais que um teste às fontes de RF e ao plasma, utilizando apenas Árgon.
- Carrega-se a receita de deposição que se encontra em ficheiro.
- Inicia-se a deposição. Aqui o procedimento de deposição pode ser dividido em cinco etapas para cada camada da *p-i-n-p-i-n*:
 - 1) Isolamento da câmara.
 - 2) Abertura das válvulas controladoras dos gases que saem da câmara.
 - 3) Abertura dos gases.
 - 4) Verificação dos fluxos dos gases, pressão da câmara, potência das fontes de RF e temperatura de deposição.
 - 5) Ligar as fontes de RF e os gradientes de gases caso necessário (verificando visualmente a existência de plasma).
- Para terminar o processo desligam-se as fontes de RF, fecham-se os gases e faz-se uma purga com Argon.

Terminado o processo de deposição retira-se a Box da câmara de deposição e coloca-se numa câmara de arrefecimento semelhante ao forno de pré aquecimento até se atingir uma temperatura de 60°C, que permita retirar os painéis da Box para carros de transporte.

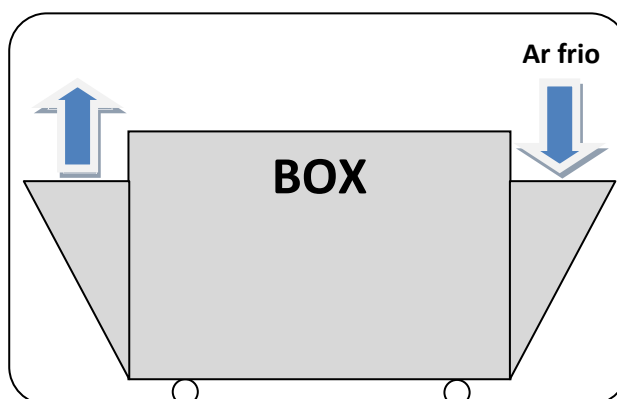


Figura 2.10 – Esquema da câmara de arrefecimento.

³ Trapa de azoto líquido – utiliza Azoto líquido para atingir temperaturas muito baixas que em conjunto com o alto vácuo atrai as partículas contaminantes e os gases que se encontram dentro da câmara de deposição, funciona automaticamente em conjunto com a bomba difusora. Tem também a função de evitar a contaminação da câmara de deposição com óleo da bomba difusora.

Entre cada deposição a Box tem de ser limpa, o objectivo é reduzir ao máximo a contaminação das câmaras de deposição, aos painéis que futuramente serão introduzidos na Box. Tal procedimento permite garantir que o próximo processo de deposição não seja afectado pela contaminação a que a box foi sujeita no processo de deposição anterior e prolongar a longevidade e o bom estado desta.

Os defeitos mais comuns na deposição de Si:H-a são os riscos no painel e irregularidades na coloração do Si:H-a, que normalmente significa uma deposição não uniforme o que acontece quando a fonte de RF se desliga durante a deposição. No esquema seguinte faz-se um resumo das etapas do processo de deposição do Si-a.

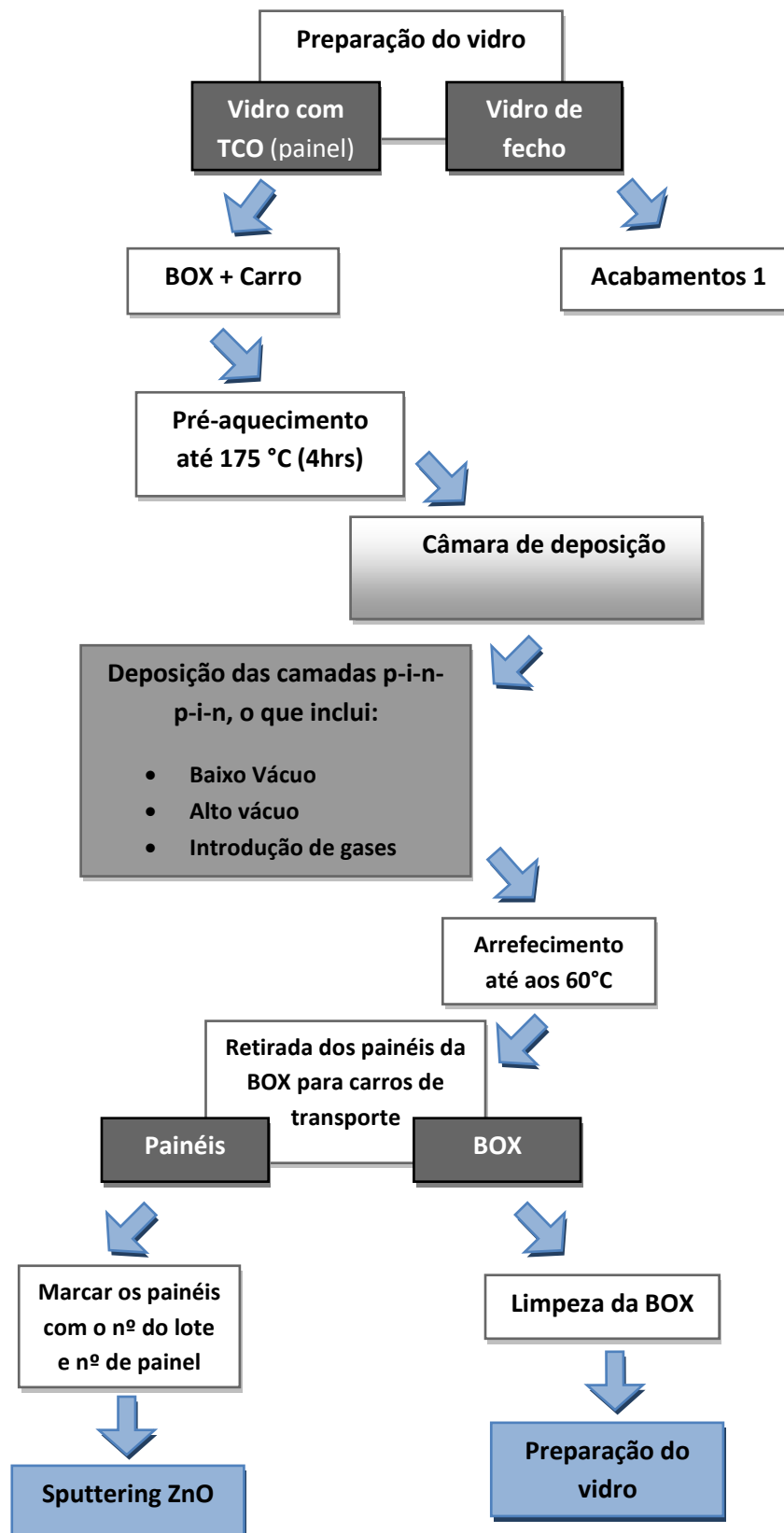


Figura 2.11 - Resumo das etapas do processo de deposição do Si:H-a.

3. Procedimentos Laboratoriais

As amostras de células solares, camadas individuais depositadas em vidro ou deposições em vidro *corning* analisadas na FCT-UNL foram retiradas dos painéis geralmente em duplicado, uma de um dos cantos e outra do centro do painel. Este procedimento teve como objectivo minimizar o erro nas medidas já que os painéis não exibem uma espessura uniforme sendo a zona central do painel a mais espessa.

3.1.1 Preparação de amostras - Células solares

Para estes ensaios foram cortadas amostras dos painéis já com o alumínio depositado por *sputtering* com cerca de 4 por 5 cm nas quais foram depositados círculos de *fotoreviste* positivo com cerca de 7 a 19mm² para posterior erosão por via húmida (*wet etching*) do alumínio, o contacto com o TCO foi feito raspando a camada de silício até ao TCO. Na figura seguinte pode ver-se o aspecto final de uma amostra pronta a analisar e um esquema do procedimento.

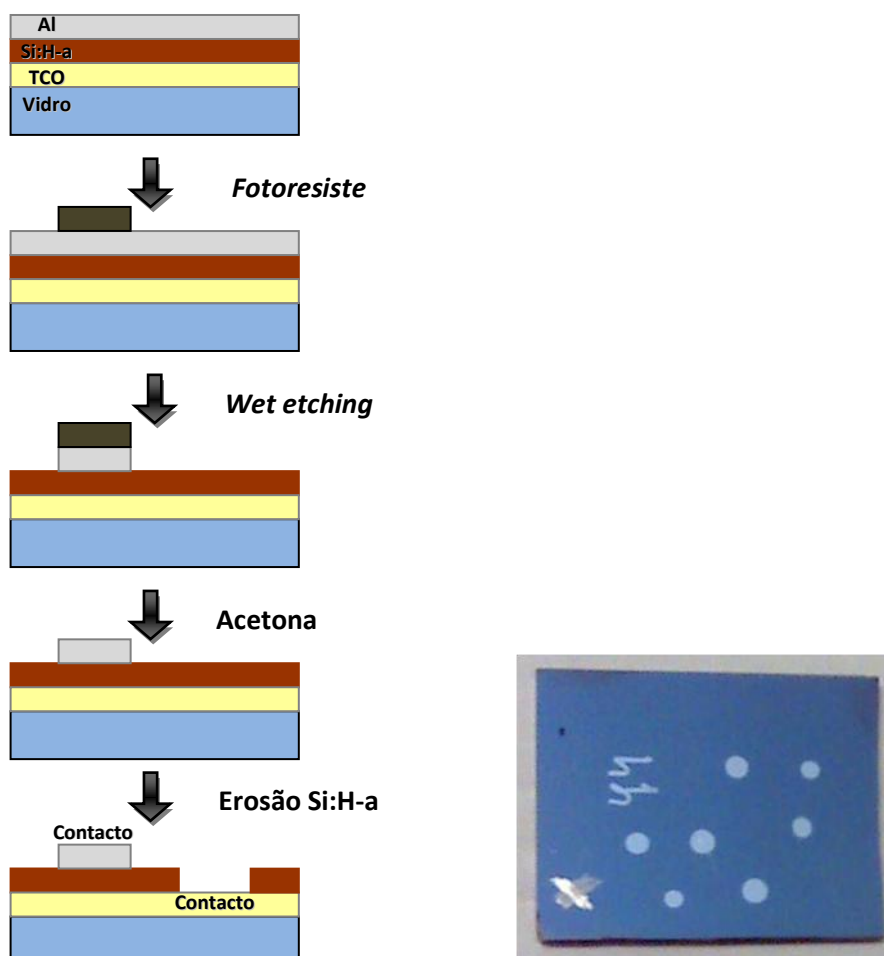


Figura 3.1– À esquerda um esquema de procedimento de preparação de amostras de células solares e à direita um exemplo de uma amostra analisada.

3.1.1.1 Erosão húmida (*Wet etching*)

Para obtenção das amostras descritas em 3.1.1 mergulha-se a amostra da célula solar numa solução química de ataque do alumínio que irá removê-lo das zonas não protegidas pelo fotoresiste. A erosão húmida consiste na dissolução do material num solvente líquido sem nenhuma alteração na natureza química das espécies dissolvidas. A solução utilizada para a erosão húmida do alumínio das células solares é uma solução constituída por 65% H_3PO_4 : 6% HNO_3 : 29% H_2O , sendo o substrato mergulhado nesta durante 2 minutos. Posteriormente é utilizada acetona para remover o fotoresiste que se encontrava a proteger as zonas do alumínio necessárias para fazer o padrão. Por fim é feita uma lavagem com água ultra-pura e uma secagem com jacto de azoto [4].

3.1.2 Preparação de amostras – Camadas individuais

As amostras das camadas individuais de Si:H-a foram depositadas em vidro vulgar (o vidro de fecho utilizado na produção) ou em vidro *corning*. Desta forma, elimina-se o erro nas medições de perfilometria provocado pela rugosidade do TCO, assim como o erro nas medidas ópticas provocado pela interferência do TCO. Para as caracterizações eléctricas das camadas foi utilizado vidro *corning* de 9 cm², desta forma o Si:H-a está depositada sobre um material isolante isento de iões alcalinos que possam contaminar a camada. Estes foram colados com fita adesiva resistente a altas temperaturas aos painéis antes da deposição. Os substratos foram colocados sempre na mesma posição sensivelmente a um sexto da largura (1245mm) e a um meio da altura do painel (635mm), com as coordenadas (20,30) no referencial da Figura 5.15. Com este processo é possível que não se consiga reproduzir integralmente a qualidade dos filmes das camadas individuais mas no entanto foi o que menor perturbação induzia na realização dos painéis, pois a deposição dos filmes foi realizada em simultâneo com a deposição dos painéis solares.

3.1.2.1 Erosão química por via seca (*Dry etching*)

Esta técnica, também designada de erosão por plasma foi utilizada para remover o silício do substrato. O processo de erosão seca é realizado em geral com recurso a espécies gasosos, ao contrário da erosão húmida que utiliza soluções ou líquidos. A erosão húmida provoca um ataque à superfície isotrópico, enquanto que a erosão seca permite uma elevada anisotropia (unidireccional) no ataque à superfície e consequentemente uma elevada precisão, logo é a técnica ideal para criar degraus perfeitos entre o silício e o substrato para medições por perfilometria.



Figura 3.2 - Sistema de dry etching utilizado na erosão do Si:H-a situado na câmara limpa do CEMOP.

A erosão por plasma ocorre numa câmara de vácuo, no seu interior existem dois eléctrodos. As amostras que contêm o material a remover são colocadas num dos eléctrodos e de seguida faz-se vácuo no interior da câmara, na ordem dos 10^{-6} mbar (alto vácuo). É introduzido gás de erosão que depende do material a remover. De seguida é aplicada uma tensão de rádio frequência aos eléctrodos, gerando-se um plasma. As espécies ionizadas (reactivas) vão reagir quimicamente com a superfície do material que vai ser removido formando subprodutos voláteis. Estes subprodutos são removidos da câmara através do bombeamento pelas bombas de vácuo. A escolha do gás a utilizar no processo é muito importante: é necessário que remova apenas o material desejado, não interagindo com os restantes materiais, em particular o fotoresiste e o material por ele protegido. O gás utilizado para a erosão do silício amorfo ou óxido de silício é o hexafluoreto de enxofre (SF_6) devido à sua baixa toxicidade. Após várias reacções o gás liberta flúor sob a forma de radicais livres que em contacto com o silício reagem dando origem ao tetrafluoreto de silício (SiF_4), um gás volátil que posteriormente é extraído da câmara [11].

As condições de realização da erosão seca apresentam-se na tabela seguinte.

Tabela 3.1 - Parâmetros e condições utilizadas na erosão seca do silício.

Parâmetros de erosão	Valores
Pressão inicial (mbar)	1×10^{-6} - 5×10^{-5}
Pressão de deposição (mtorr)	6 - 8
Potência aplicada (W)	15 - 25
Potência reflexa (W)	2 - 6
Fluxo de SF6 (sccm)	8 - 12

3.1.2.2 Metalização por evaporação térmica assistida por canhão de electrões

Para as caracterizações eléctricas das camadas individuais como a condutividade foi necessário depositar sobre o Si:H-a contactos metálicos com padrão específico com recurso a máscara metálica. Para tal utilizou-se a técnica de evaporação térmica em vácuo assistida por canhão de electrões. Nesta técnica o material fundido não entra em contacto directo com o cadinho, o que permite a evaporação de películas finas com um grau de contaminação bastante baixo. Por outro lado, esta técnica permite a evaporação de materiais ou ligas com razões de evaporação bastante elevadas (superiores a 100 \AA/s), para além de se ter um controlo bastante preciso nos parâmetros da evaporação.



Figura 3.3 - Sistema de evaporação assistida por canhão de electrões situado na câmara limpa do CEMOP.

O feixe de electrões produzido no canhão tem elevada energia (cinética) que é transformada em calor quando o feixe embate na superfície do material existente no cadinho, podendo fundir e evaporar (ou sublimar) qualquer tipo de material ou liga, neste caso foi utilizado alumínio.

O feixe de electrões é gerado a partir de um filamento em vácuo, por onde se faz passar uma pequena corrente, ficando incandescente. Quando este é sujeito a um elevado campo eléctrico, os electrões desse filamento são extraídos de acordo com a sua função-trabalho, colimando-os de modo a formar um feixe. Este é depois conduzido através de campos magnéticos e eléctricos até ao cadinho, sendo focado (concentrado) na parte superficial do material a evaporar. Como o cadinho é refrigerado, o material que fica fora do alcance do feixe não é fundido, o que permite que com esta técnica de evaporação os problemas de contaminação pelo cadinho sejam eliminados [9].

Todo este processo é realizado em alto vácuo (cerca de 4×10^{-6} mbar), e controlado através de diversos parâmetros, como indicado na Tabela 3.2, que conduzem à obtenção de películas metálicas de boa qualidade, uniformidade e adesão ao substrato.

Tabela 3.2 - Parâmetros característicos do processo de evaporação térmica assistida por canhão de electrões dos contactos (Al).

Parâmetros de deposição	Valores
Pressão inicial (mbar)	1×10^{-6} - 8×10^{-6}
Pressão final (mbar)	3×10^{-6} - 9×10^{-6}
Corrente aplicada (A)	0,1 – 0,15
Razão de evaporação (Å/s)	1 – 2
Espessura (Å)	2000
Temperatura inicial (°C)	22
Temperatura final (°C)	30

3.2 Determinação de espessuras

A determinação de espessuras de Si:H-a foi feita por perfilometria. Foi utilizado um perfilómetro *Ambios xp200*. Para tal foi necessário produzir um degrau, ou seja, uma região do substrato onde foi efectuado um ataque químico do filme depositado, como descrito em 3.1.2.1. O perfilómetro tem uma ponteira que entra em contacto com a superfície a ser medida e varre um comprimento pré-definido. O varrimento faz-se de uma zona de substrato sem filme para uma zona com filme depositado. A diferença de altura medida é a espessura do filme depositado.

3.3 Caracterização óptica

Os espectros de transmitância total e especular e da reflectância das amostras de TCO, camadas individuais e de células solares foram obtidos com uma espectrofotómetro de feixe *duplo UV-VIS-NIR 3101* da *Shimadzu*. Este equipamento apresenta-se na Figura 3.4.



Figura 3.4 - Espectrofotómetro existente na câmara escura do CEMOP e utilizado nas medições.

Para cada medida foi feita uma linha de base. Foi utilizada uma esfera integradora para determinação da transmitância total e reflectância total. Nas medições de transmitância especular, sendo um espectrofotómetro de feixe duplo, um feixe atravessa a amostra (filme+vidro) e o outro é a referência atravessando ar ou vidro de referência.

3.4 Caracterização eléctrica das células solares.

As amostras de células solares foram caracterizadas electricamente através da curva característica I-V e da sua resposta espectral.

3.4.1 Curva característica I-V

Para a determinação da curva característica I-V foi utilizado o simulador solar, *SPI-Sun Simulator 240A*. Este sistema possui uma célula calibrada para detectar a potência da luz, e utilizada uma lâmpada de xénon e filtros espectrais especiais de forma a garantir que os diversos comprimentos de onda que compõem o espectro visível sejam compatíveis com os do espectro da radiação solar. A lâmpada de xénon é pulsada em intervalos de 80ms de forma a não aumentar a temperatura da

célula solar. A medida é totalmente controlada por computador e os parâmetros como J_{sc} , V_{oc} , FF, η , R_s e R_{sh} são determinados automaticamente pelo programa SPI-240 após medidos os valores de corrente (I) e tensão(V).

3.4.2 Resposta espectral e eficiência quântica

Nesta análise a célula é exposta a uma radiação electromagnética monocromática, sendo registada a corrente de curto-circuito da célula em função do comprimento de onda da luz incidente. A resposta espectral (R_{esp}) é a razão entre a densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc} em A/cm²) e a irradiância (δ em W/cm²), e como indicado na equação 3.1:

$$R_{esp}(\lambda) = \frac{J_{sc}}{\delta(\lambda)} \left(\frac{A}{W} \right) \quad 3.1$$

Por outro lado, o número de fótons incidentes por unidade de área por unidade de tempo $I_{RD}(\lambda)$ é dependente do espectro da lâmpada de halogéneo. A calibração deste espectro, entre 400-700 nm, foi feita através de um radiómetro, cuja unidade de medida é W/cm² [3].

A eficiência quântica (número de pares electrão-buraco gerados por cada fóton incidente) é função da resposta espectral (equação 3.2). Este parâmetro possibilita relacionar o número de fótons incidentes na célula com o número de electrões no circuito externo [3].

$$QE(\lambda) = \frac{hc}{q\lambda} \cdot R_{esp} = 1,24 \cdot \frac{R_{esp}}{\lambda} \quad 3.2$$

Onde c e h são, respectivamente a velocidade da luz e a constante de Planck, λ o comprimento de onda (na expressão λ vem em μm), q a carga do electrão [3].

As medidas da resposta espectral foram efectuadas utilizando duas montagens experimentais distintas. A primeira, indicada na Figura 3.5, é constituída por uma lâmpada de xénon, um monocromador, um amperímetro *Keithley* e um radiómetro *International light - IL1700*. O feixe de luz é focado com a ajuda de lentes, e incide directamente na célula solar. A segunda, indicada na Figura 3.6, é constituída por uma lâmpada de xénon, um LED RGB, um monocromador, um amperímetro *Keithley*, um radiómetro *International light - IL1700* e uma fibra de óptica com dois ramos que é utilizada para convergir o feixe de luz do monocromador com o feixe de luz do LED RGB na célula solar. O radiómetro determina o valor da potência da luz que chega à célula solar.

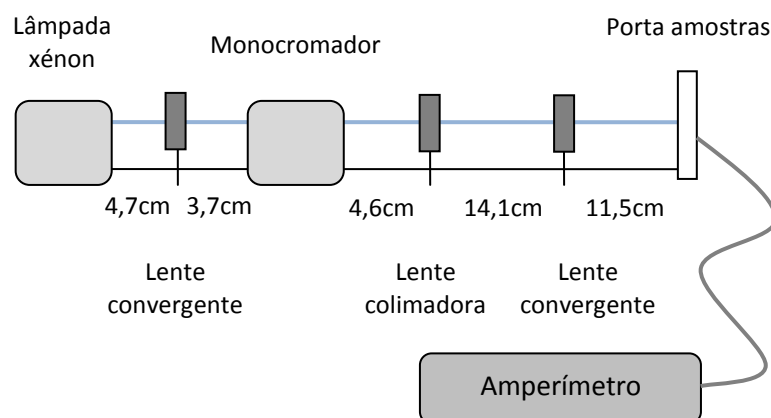


Figura 3.5 - Diagrama esquemático da montagem utilizada na determinação da resposta espectral com monocromador.

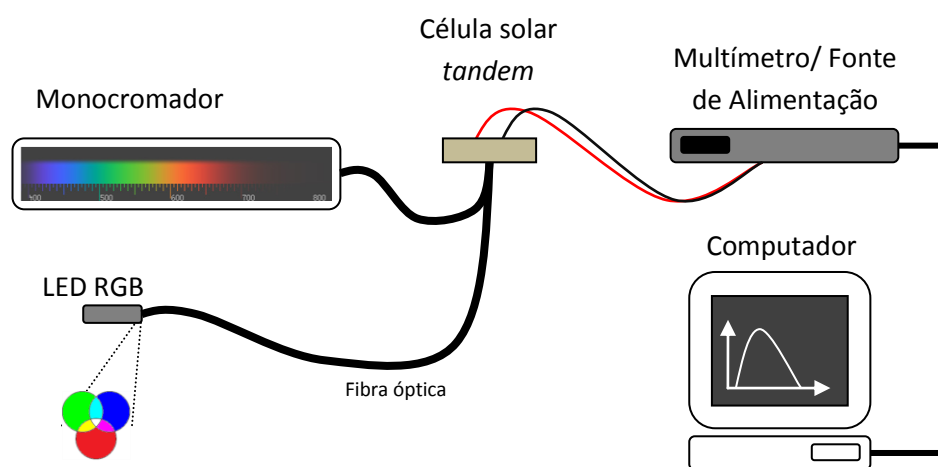


Figura 3.6 - Diagrama esquemático da montagem utilizada na determinação da resposta espectral com monocromador e LED RGB.

3.5 Caracterização eléctrica de camadas individuais de Si:H-a.

O estudo da condutividade em função da temperatura e da fotossensibilidade realizou-se num sistema dedicado, constituído por um criostato da *Bio-Rad* e um electrómetro *Keithley - 238*, controlado por um computador. Os ensaios de condutividade em função da temperatura decorreram no intervalo de temperatura, de 300-380K, sendo os dados registados após 60s de estabilização. A fotossensibilidade foi determinada à temperatura ambiente.

3.5.1 Condutividade em função da temperatura

A determinação da condutividade σ_d e da energia de activação ΔE é feita através da medida de corrente da amostra em função da temperatura. Para tal são depositados dois eléctrodos planares na

amostra como descrito em 3.1.2.2 com recurso a uma máscara que é o negativo do padrão apresentado na Figura 3.7. Aplicado um campo eléctrico entre os dois eléctrodos metálicos é medida a corrente que atravessa a amostra entre os dois eléctrodos. A medição deve ser feita em vácuo evitando assim a contaminação por impurezas ou humidade condensada na superfície da amostra.

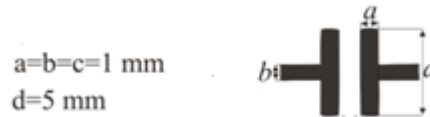


Figura 3.7 - Geometria e dimensão dos contactos eléctricos utilizados nas caracterizações eléctricas.

Para cada temperatura a condutividade no escuro é determinada da seguinte forma.

$$\sigma_d = \frac{Iw}{Vld} \quad 3.3$$

Onde I é a corrente, V a tensão aplicada, w distância entre eléctrodos, d a espessura do filme, e l o comprimento dos eléctrodos.

A energia de activação é determinada utilizando o procedimento descrito em 1.1.4.1 com as fórmulas, 1.6 e 1.7

3.5.2 Fotossensibilidade

A fotossensibilidade pode ser determinada iluminando as mesmas amostras utilizadas na condutividade no escuro com uma luz de intensidade conhecida. Geralmente utiliza-se as condições do espectro AM1.5 com uma potência incidente de 100mWcm^{-2} . O resultado do rácio entre a condutividade da amostra quando iluminada e a condutividade no escuro é a fotossensibilidade. Este parâmetro dá-nos uma boa indicação acerca da qualidade do material para aplicação como camada fotogeradora de uma células solar.

4. Receita de deposição

Por motivos de confidencialidade não é possível a divulgação de quaisquer parâmetros de deposição, por isso neste capítulo faz-se a descrição qualitativa da receita camada a camada.

O processo de deposição está dividido em etapas de limpeza da câmara de deposição (purgas com Árgon e alto – vácuo) e etapas de deposição das camadas de Si:H-a. A limpeza da câmara de deposição é feita sempre antes do início da deposição, entre as camadas *p* e *i* para evitar contaminações de boro na camada *i* e no final da deposição.

4.1.1 Gases utilizados na deposição

O gás utilizado na deposição das camadas intrínsecas é o silano cuja composição está descrita na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Composição das garrafas de Silano utilizadas na deposição.

Silano 4.0 (99,99%)	
Impurezas	concentração (ppm)
H ₂ O	2
O ₂	1
N ₂	20
CO+CO ₂	5
C _n H _m	1
SiH _x Cl _y	2
H ₂	200

Os gases utilizados na deposição das camadas dopadas tipo-n são silano e fosfina cuja composição da garrafa é 3% fosfina 4.5 (99,995%) em 97% árgon 5.0. Na deposição das camadas tipo-p, para além do silano é ainda utilizado o trimetilborano (TMB) cuja composição em garrafa é 3% TMB 2.5 (99, 5%) em 97% silano 4.0. Para além disso é ainda utilizado o metano, com a composição da garrafa indicada na Tabela 4.2 e hidrogénio cuja composição está descrita na Tabela 4.3.

Tabela 4.2 - Composição das garrafas de Metano utilizadas na deposição.

Metano 4.5 (99,995%)	
Impurezas	concentração (ppm)
H ₂ O	5
O ₂	5
N ₂	20
C _n H _m	20
H ₂	5

Tabela 4.3 - Composição das garrafas de Hidrogénio utilizadas na deposição.

Hidrogénio 4.5 (99,995%)	
Impurezas	Concentração (ppm)
H ₂ O	5
O ₂	2
N ₂	2
C _n H _m	0,5

4.2 Camada p1

A camada p_1 é a camada janela. As principais características desta camada são a sua reduzida espessura elevada transmitância e reduzida reflectância, o que se traduz numa absorvância muito baixa.

Idealmente esta camada para além de um hiato óptico elevado deveria possuir também uma elevada condutividade. Porém na prática, com filmes de silício amorfo e muito difícil combinar estas duas condições. Assim normalmente é preferível ter um hiato óptico elevado ainda que isso possa deteriorar as características eléctricas. É mais importante que a camada p frontal não absorva a radiação incidente pelo menos nos comprimentos de onda em que as camadas i absorvem a radiação. Para aumentar o hiato da camada p é utilizada uma elevada concentração de metano como fonte de carbono para a deposição de uma liga SiC:H-a que possui um hiato óptico mais elevado que o Si:H-a convencional e mais próximo do hiato óptico do TCO, melhorando assim a transmitância da camada. A sua baixa reflectância é garantida pela texturização anti-reflexo do TCO (Figura 4.1) sobre o qual a camada é depositada.

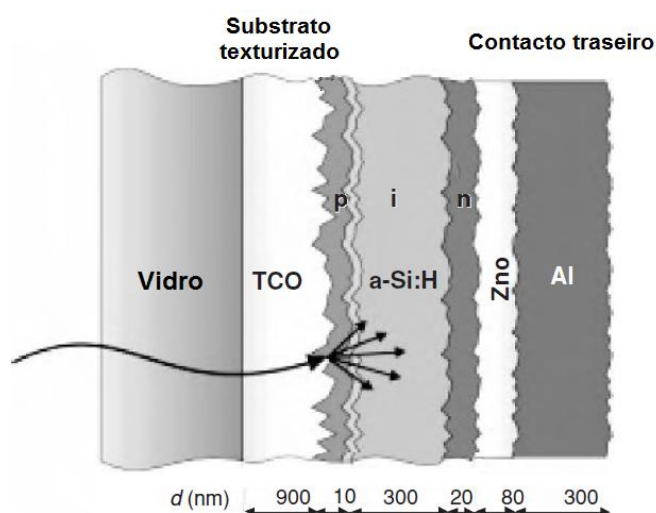


Figura 4.1 – Célula pin com substrato texturizado (adaptado de [2]).

A deposição desta camada é a mais curta e com uma densidade de potência superior às camadas i o que aumenta a taxa de deposição. A espessura da camada é de cerca de 80Å conferindo uma elevada transmitância.

O papel desta camada dopada com Boro é estabelecer um campo eléctrico entre si e a camada n_1 (dopada com fósforo) de forma a recolher os buracos dos pares electrão-buraco fotogerados na camada i_1 , permitindo a passagem da maior quantidade possível de radiação para as camadas seguintes. Para a dopagem é utilizado o TMB *trimetilborano* com uma diluição de 97% de silano.

4.3 Camada i_1

Esta é a primeira camada de fotogeração onde se formam os pares electrão buraco por absorção dos fotões incidentes. A camada i_1 tem de ser fina o suficiente para que a radiação com comprimentos de onda superiores a 525nm a atravesse e chegue à camada i_2 e espessa o suficiente para permitir a absorção e fotogeração em comprimentos de onda mais baixos. A camada tem uma espessura de 850 a 900Å. É utilizada uma pressão e uma densidade de potência mais baixa que nas camadas p e n , o que permite a deposição de uma camada uniforme, minimizando os defeitos na estrutura amorfa do Si e consequentemente uma redução da densidade de estados entre a banda de valência e a banda de condução, a principal fonte de perdas electrónicas nas células de Si:H-a. O hiato óptico desta camada é de cerca de 1,81eV.

É utilizado um gradiente de fluxo de hidrogénio nos segundos iniciais de deposição, que altera a diluição de SiH_4 em H_2 . Este inicia com uma diluição mais alta que a utilizada no final da camada e tem essencialmente três funções:

- Garantir uma transição do hiato óptico mais suave entre o hiato da camada p_1 e o interior da camada i_1 , partindo de um hiato mais alto para um hiato mais baixo no interior da camada.
- Proporcionar uma deposição uniforme e compacta de forma a criar uma barreira à difusão do Boro da camada p_1 para a camada i_1 a médio longo prazo.
- Criar um gradiente do índice de refração, o que minimiza os efeitos de reflexão da radiação, aumentando a transmitância e a absorvância da camada.

4.4 Camada n_1

Nesta camada, muitas vezes descrita como a menos importante numa célula, há que garantir três condições. A primeira é uma elevada condutividade eléctrica, a segunda uma reduzida espessura de forma a obter uma elevada transmitância de radiação para a camada i_2 e a terceira uma dopagem com fósforo suficientemente alta para que se crie um junção do tipo túnel entre a camada n_1 e p_2 . Para tal é utilizada uma elevada diluição de H_2 (superior a 85% ($H_2/(H_2+SiH_4)$)), pressões mais altas e densidades de potência igual á camadas p , o que permite uma deposição lenta mas muito uniforme. O fluxo de fosfina é mais alto que na n_2 para garantir a formação da junção túnel aumentando a dopagem da camada.

4.5 Camada p_2

Esta camada é à primeira vista idêntica à camada p_1 , porém diferencia-se desta no fluxo mais baixo de CH_4 que lhe confere um hiato óptico mais baixo. É utilizado um gradiente de fluxos de gases complexo onde se parte no início da deposição de uma concentração alta de TMB e de uma concentração baixa de H_2 , SiH_4 e CH_4 para o inverso no final da deposição. Tendo em conta que o TMB é diluído em 97% silano, a concentração de SiH_4 mantém-se sensivelmente constante durante a deposição. O principal objectivo deste gradiente é a formação de um pico de dopagem *tipo-p* que aproxima a banda de valência do nível de Fermi, facilitando a formação da junção túnel.

4.6 Camada i_2

A camada i_2 é semelhante à camada i_1 . As principais diferenças residem na sua maior espessura (410nm) e hiato óptico ligeiramente mais reduzido (1,74eV) o que permite a absorção de comprimentos de onda mais elevados, situando o pico de fotogeração da camada para comprimentos de onda de 550 a 575nm.

A única diferença nos parâmetros de deposição em relação à camada i_1 para além do tempo, é uma maior diluição de H_2 (depois do gradiente), o que baixa a taxa de deposição.

O gradiente de H_2 é em tudo idêntico ao da camada i_1 que nesta camada parte de uma diluição de H_2 mais elevada, visto que a camada p_2 é mais dopada que a camada p_1 .

4.7 Camada n_2

A camada n_2 , à semelhança da n_1 possui uma elevada condutividade eléctrica originada por uma alta diluição de H_2 (superior a 85% ($H_2/(H_2+SiH_4)$)) e uma diminuição na taxa de deposição, proporcionando uma deposição extremamente uniforme e compacta. Esta camada tem de ter uma espessura limitada para que a radiação que não é absorvida pela camada i_2 a atravesse, seja reflectida pelo metal, volte à camada i_2 e aí seja absorvida.

5. Caracterização do produto

Depois de concluído o painel é sujeito à radiação luminosa simulada e nas condições padrão determinada a sua característica I-V. A potência de saída média ao longo do ano dos módulos produzidos está indicada a seguir.

5.1 Médias de produção

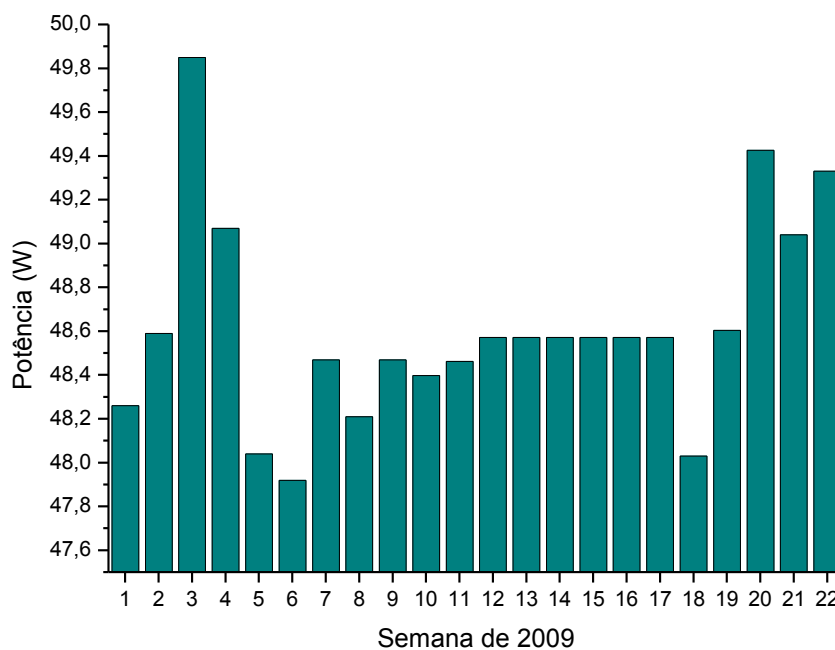


Figura 5.1 – Médias das potências dos módulos produzidos por semanas.

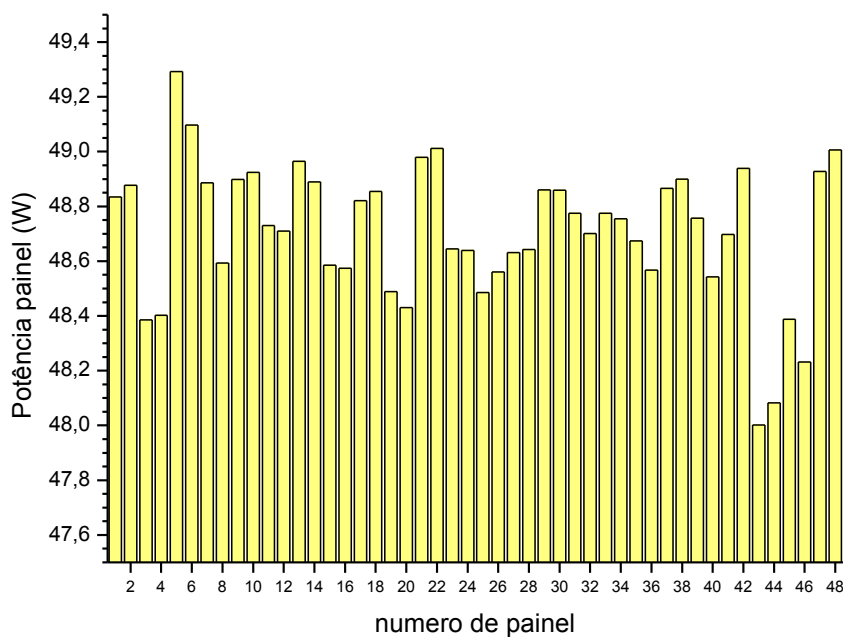


Figura 5.2 - Médias das potências dos painéis nas diferentes posições de todas as Boxes.

A média das potências dos painéis não rejeitados nos meses entre Janeiro e Maio de 2009 foi de 48,6W com um desvio padrão de 0,47W calculado a partir dos valores de produção semanais.

5.2 Curva Característica I-V

O estudo das características eléctricas da *pin1* revelou-se bastante difícil, não só na obtenção da característica IV mas também da resposta espectral, sobretudo devido à sua reduzida espessura que permite que o alumínio depositado sobre esta no *sputtering* a perfure criando micro curto-circuitos entre o alumínio e o TCO. Por outro lado, o comportamento da *pin1*   difícil de analisar quando não está em conjunto com a *pin2*, visto que a *pin2* tem influência sobre as características eléctricas da *pin1*. A *pin1* não foi projectada para funcionar sozinha, porém o seu estudo em separado é importante na compreensão do funcionamento da *tandem*.

Nos gráficos da Figura 5.3 podem ver-se dois ensaios efectuados com sucesso   *pin1*.

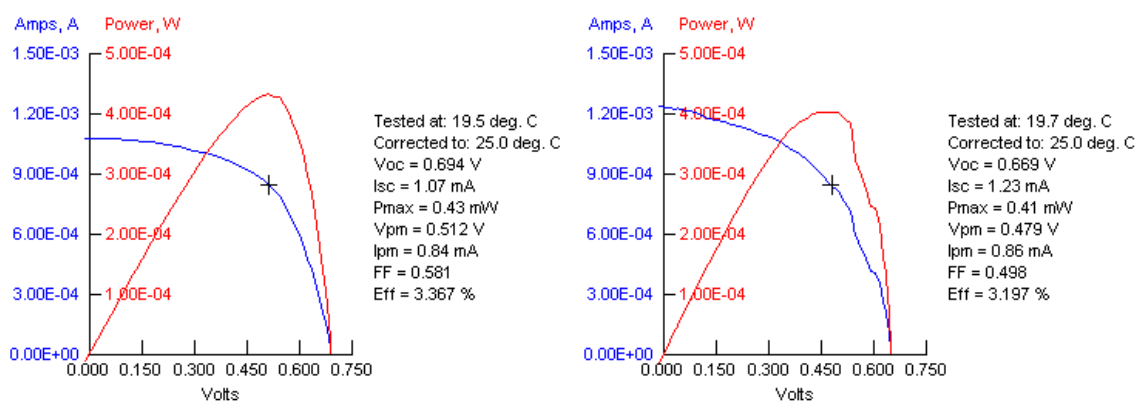


Figura 5.3 – Curvas características I-V de amostras da *pin1* retiradas do painel 19.

Nos gráficos da Figura 5.4 as curvas características da *pin2* e da célula *tandem*.

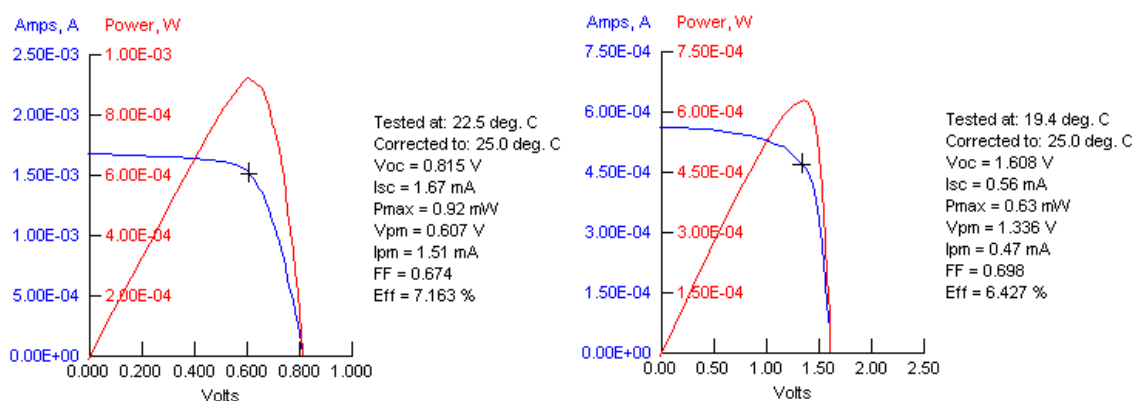


Figura 5.4 - Curva característica I-V de uma amostra da *pin2* retirada do painel 48 (  esquerda) e de uma amostra da *tandem* do painel 44 (  direita).

Na Tabela 5.1, faz-se um resumo de todos os dados obtidos nos ensaios realizados às amostras retiradas dos painéis da primeira amostragem.

Tabela 5.1– Resumo dos ensaios de Curva I-V realizados às amostras dos painéis e respectivas médias observadas.

		V_{oc} (V)	V_m (V)	I_{sc} (mA)	I_m (mA)	Eff (%)	FF	P_{max} (mW)
pin₁	Média	0,68	0,47	1,15	0,85	3,28	0,54	0,42
	σ	0,02	0,07	0,11	0,01	0,12	0,06	0,01
pin₂	Média	0,82	0,64	1,68	1,50	7,39	0,70	0,97
	σ	0,00	0,02	0,18	0,16	0,51	0,03	0,10
tandem	Média	1,64	1,34	0,61	0,54	6,81	0,72	0,72
	σ	0,02	0,02	0,09	0,08	0,46	0,02	0,11

Analisando a coluna do V_{oc} , vemos que a *pin1* produz sensivelmente menos 0,12 V que a *pin2* e a *tandem* produz mais 0,14 V que a soma das duas *pin* em separado. Analisando a coluna do I_{sc} , vemos que a *pin1* produz muito menos corrente que a *pin2* e a *tandem* ainda menos que qualquer uma delas. Analisando a coluna da Eff, vemos que a *pin1* tem uma eficiência muito baixa e que a *pin2* e a *tandem* tem uma eficiência dentro do que é normal para este tipo de tecnologia. Os resultados na coluna do FF acompanham os resultados da eficiência. A potência máxima da *tandem* tem um valor próximo da *pin2*.

As primeiras conclusões que se podem tirar destes dados é que provavelmente, o facto da corrente da *pin1* ser inferior à corrente da *pin2*, está a limitar a corrente eléctrica total da *tandem*, devido à interligação em série duas *pin*. Este facto reflecte-se não só na eficiência da *pin1* mas também na potência por esta produzida, que em último caso vai reduzir a potência produzida pela *tandem*. Mesmo o facto de a tensão de circuito-aberto da *tandem* ser mais do dobro da tensão da *pin1* e da *pin2* não é suficiente para que a potência por esta produzida seja superior à potência produzida pela *pin2* isoladamente.

Por outro lado vê-se que a corrente de curto-circuito mais baixa (da *pin1*) não equivale à corrente da *tandem* que é ainda mais baixa, isto significa que deve existir uma queda de potencial entre a camada n_1 e p_2 , na chamada junção túnel entre as duas *pin* que impede a livre circulação dos electrões da *pin1* para a *pin2*, assim como outras perdas óhmicas nos contactos.

5.3 Resposta espectral e eficiência quântica

A principal dificuldade em medir a resposta espectral da célula solar *tandem* está em manter a célula em funcionamento durante todo o varrimento monocromático do espectro. Por exemplo para comprimentos de onda na região do azul (400-500nm), a *pin2* não responde, já que a grande maioria desta radiação é absorvida pela *pin1*. Para comprimentos de onda na região do vermelho (500-650nm), a *pin1* não responde, já que não tem espessura suficiente para absorver estes comprimentos de onda. Como numa *tandem* as junções *pin1* e *pin2* se encontram ligadas em série, basta que uma deixe de responder para que toda a célula solar deixe de gerar corrente.

Este problema foi abordado de três formas distintas:

A primeira consistiu em depositar e analisar a junção *pin1* e *pin2* separadamente cada uma em seu substrato.

A segunda consistiu em depositar uma junção *tandem* standard e durante o varrimento monocromático do espectro excitar alternadamente a *pin2* com luz vermelha para obter a resposta da *pin1* e excitar a *pin1* com luz azul para obter a resposta da *pin2*.

A terceira consistiu em aplicar uma diferença de potencial aos eléctrodos da célula solar *tandem* garantindo assim o seu funcionamento durante o varrimento monocromático do espectro.

Na figura seguinte apresenta-se a resposta espectral (RE) da célula *tandem* apenas utilizando um varrimento monocromático do espectro com a montagem experimental esquematizada na Figura 3.5. A resposta da célula medida desta forma, concentra-se num pico aos 560nm, como vimos anteriormente, quando a célula *tandem* é iluminada com luz monocromática na zona do vermelho a *pin1* praticamente não responde o que implica uma diminuição na resposta da *pin2* e quando é iluminada com luz azul é a *pin2* que praticamente não responde.

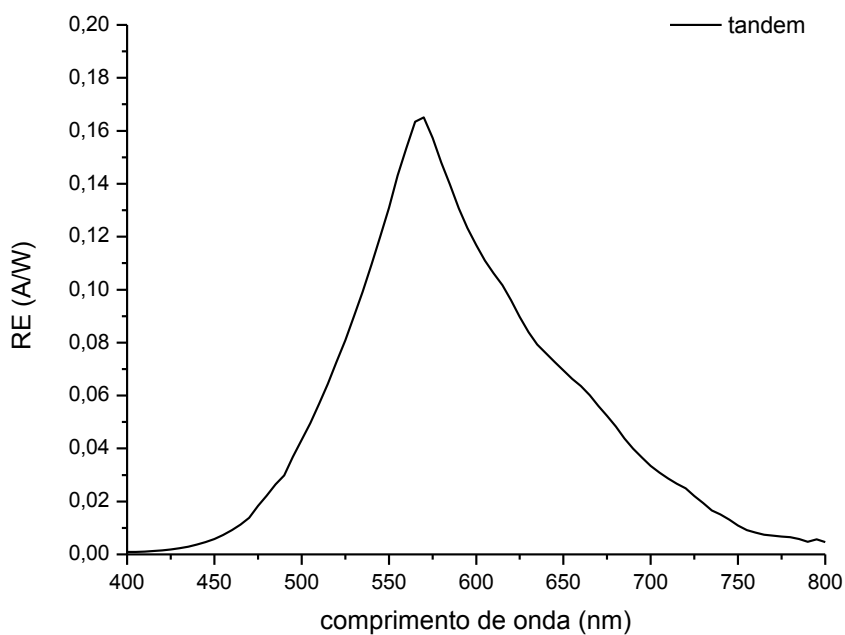


Figura 5.5 – Resposta espectral da célula solar (junção tandem).

Na figura seguinte apresentam-se as curvas de resposta espectral medidas da *pin1* e da *pin2* depositadas separadamente cada uma em seu substrato. Como se pode ver, existe uma acentuada diferença na resposta máxima entre as duas células que se deve essencialmente à acentuada diferença de espessuras da camada i.

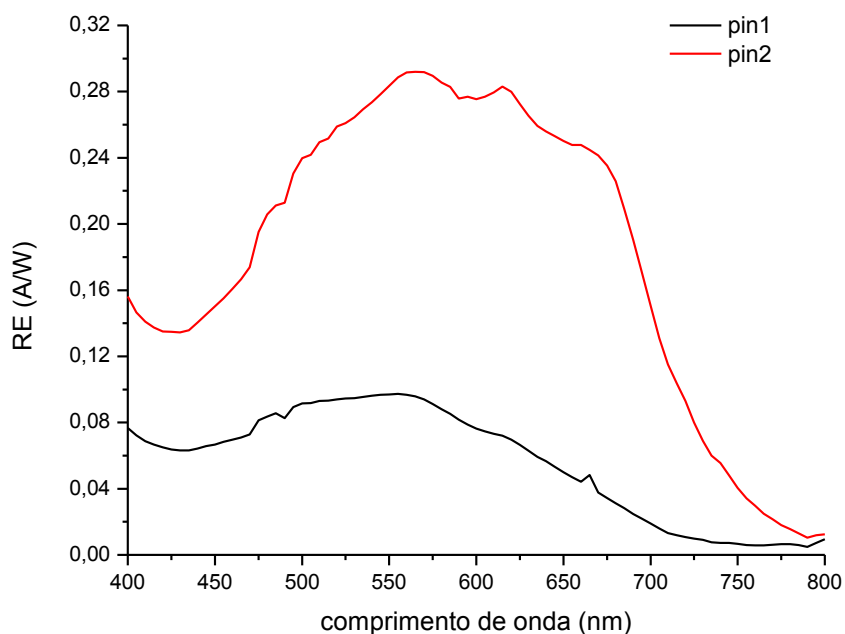
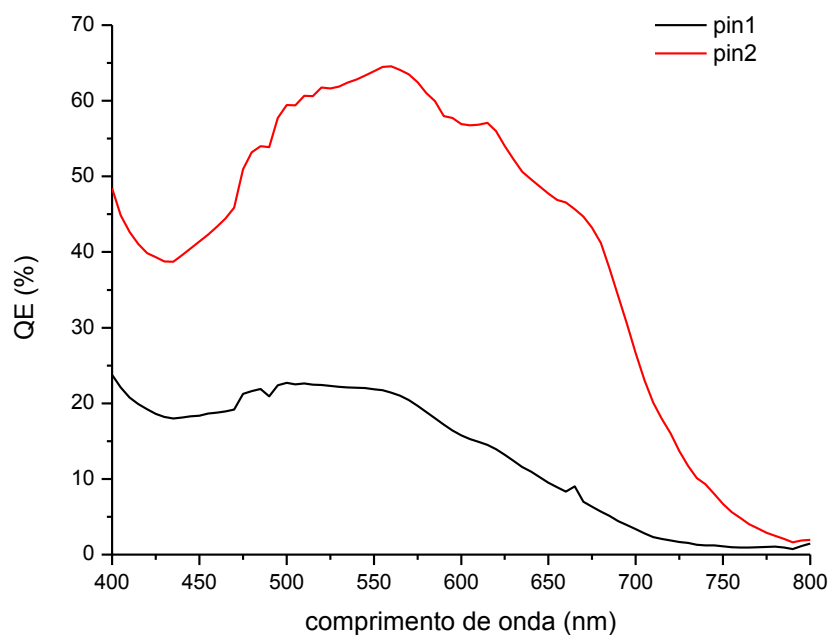
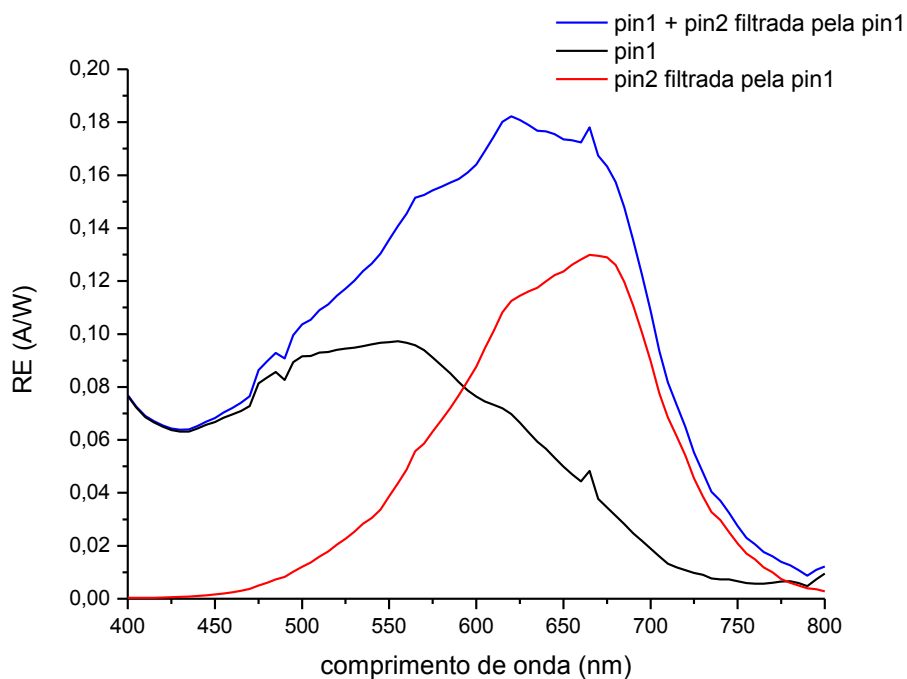


Figura 5.6 – Resposta espectral da junção pin1 e pin2 (isoladas).

Na Figura 5.7 está representada a variação espectral da eficiência quântica da *pin1* e da *pin2*.


 Figura 5.7 – Variação espectral da eficiência quântica da junção *pin1* e *pin2* (isoladas).

Na figura seguinte apresentam-se as curvas de RE medidas da *pin1* e da *pin2* filtrada pela *pin1* e a soma destas. A RE da *pin2* filtrada pela *pin1* foi obtida simplesmente colocando um vidro com a *pin1* depositada à frente da célula a analisar com a *pin2*, o objectivo foi simular a radiação que efectivamente chega à *pin2* numa célula *tandem*. A soma destas duas RE fornece uma aproximação à RE real da *tandem*.


 Figura 5.8 – Resposta espectral da junção *pin1*, junção *pin2* filtrada pela *pin1* e a soma destas.

É visível uma acentuada diminuição da resposta da junção *pin2* para comprimentos de onda até 600nm que são maioritariamente absorvidos pela junção *pin1*. Na Figura 5.9 está representada a variação espectral da eficiência quântica da *pin1* e da *pin2* filtrada pela *pin1* e a soma destas.

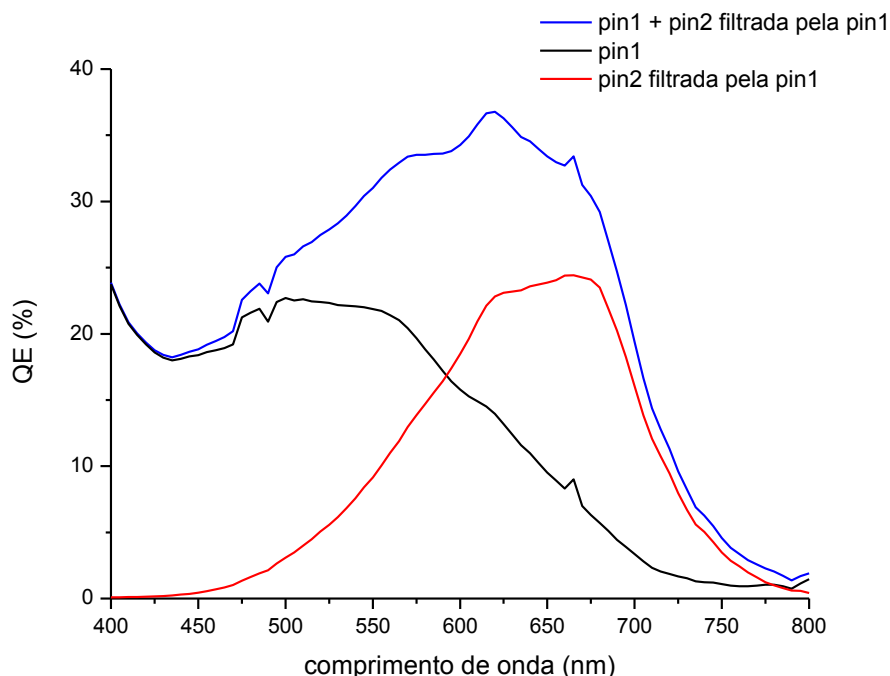


Figura 5.9 - Variação espectral da eficiência quântica da junção *pin1*, da *pin2* filtrada pela *pin1* e a soma destas.

Analisando a Figura 5.8 vemos que as diferentes camadas *pin* são projectadas para funcionar em diferentes comprimentos de onda do espectro solar. O objectivo é melhorar a absorção numa maior zona do espectro e consequentemente a eficiência do módulo.

A *pin1* tem uma resposta espectral máxima entre os comprimentos de onda de 500 e 520nm. A célula *pin2* filtrada pela *pin1* tem um pico de resposta máxima no comprimento de onda de 650 a 675nm. Neste ensaio Os picos da *pin1* e da *pin2* são pouco coincidentes. Note-se ainda que a resposta espectral da *pin1* tem sensivelmente a mesma intensidade da *pin2* filtrada pela *pin1*, o que significa que as correntes da *pin1* e da *pin2* estão quase equilibradas, apenas a corrente da *pin1* necessitava ser um pouco mais elevada. Contudo, estes resultados vêm confirmar os resultados mais fracos da *pin1* obtidos na característica I-V.

Na figura seguinte apresentam-se as medições de resposta espectral da junção *tandem* feitas com a montagem experimental esquematizada na Figura 3.6 utilizando um monocromador e um LED RGB. É visível um afastamento dos dois picos referentes à resposta das duas *pin*, o máximo da resposta da

pin1 situa-se nos 530nm e o da *pin2* nos 570-590nm. Mais uma vez verifica-se que a resposta da *pin1* é inferior à *pin2*.

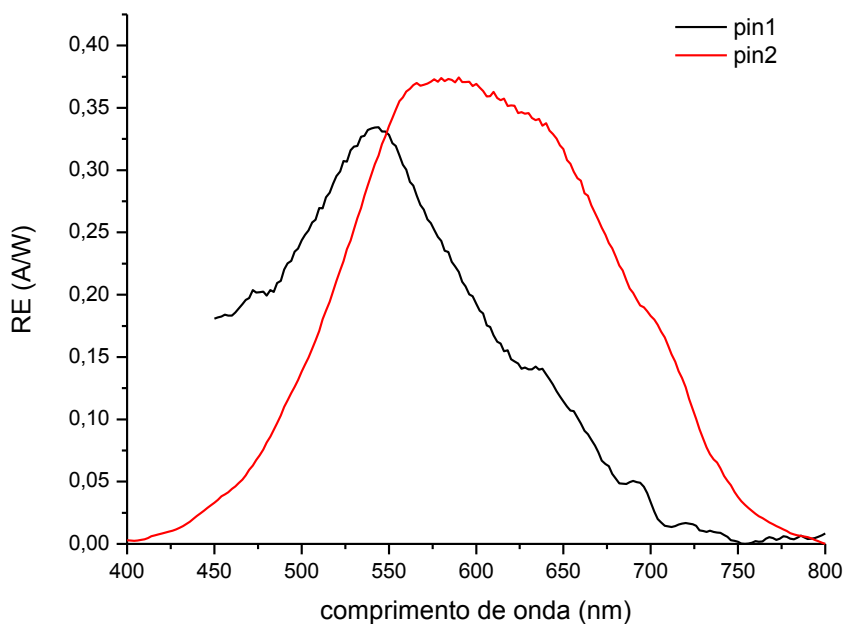


Figura 5.10 – Resposta espectral da *pin1* (tandem excitada com luz vermelha) e da *pin2* (tandem excitada com luz azul).

Na Figura 5.11 está representada a variação espectral da eficiência quântica da *pin1* e da *pin2*.

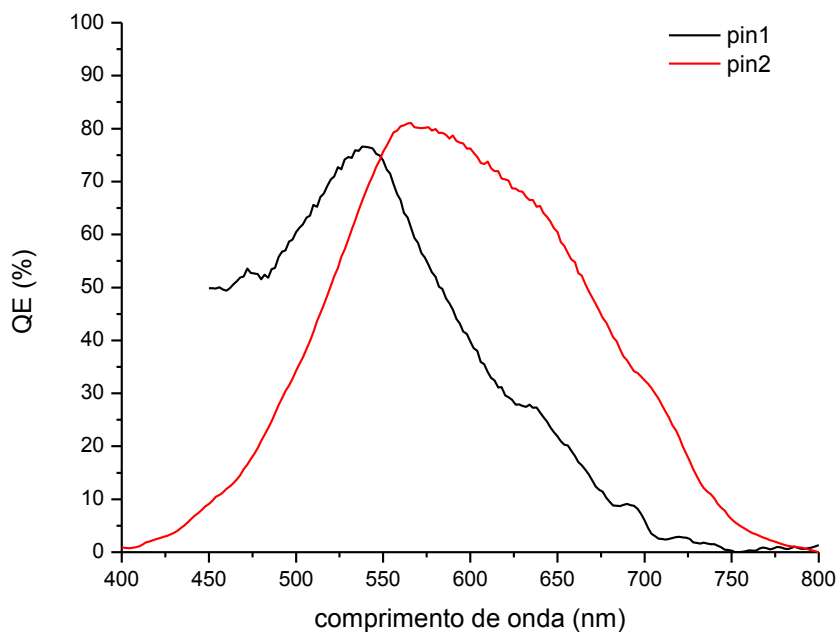


Figura 5.11 - Variação espectral da eficiência quântica da *pin1* e da *pin2*.

Na figura seguinte apresenta-se a resposta espectral da junção *tandem* com a aplicação de 1,61V aos eléctrodos da célula (tensão igual ao V_{oc}). Em relação à resposta espectral da Figura 5.5 verifica-se um aumento da resposta espectral de 0,17 para 0,39 A/W assim como um alargamento do pico.

Com este método experimental, ambas as junções permanecem em funcionamento durante o varrimento monocromático, fornecendo assim a melhor aproximação à resposta espectral da junção *tandem*. O máximo de resposta espectral é aos 575nm.

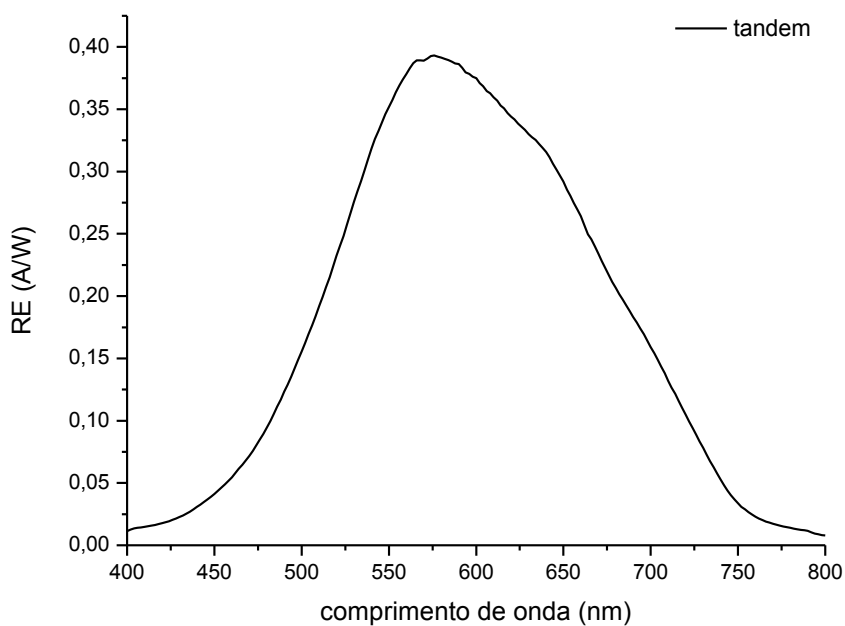


Figura 5.12 – Resposta espectral da junção tandem (com 1,61V aplicados).

Na Figura 5.13 está representada a variação espectral da eficiência quântica da junção *tandem*.

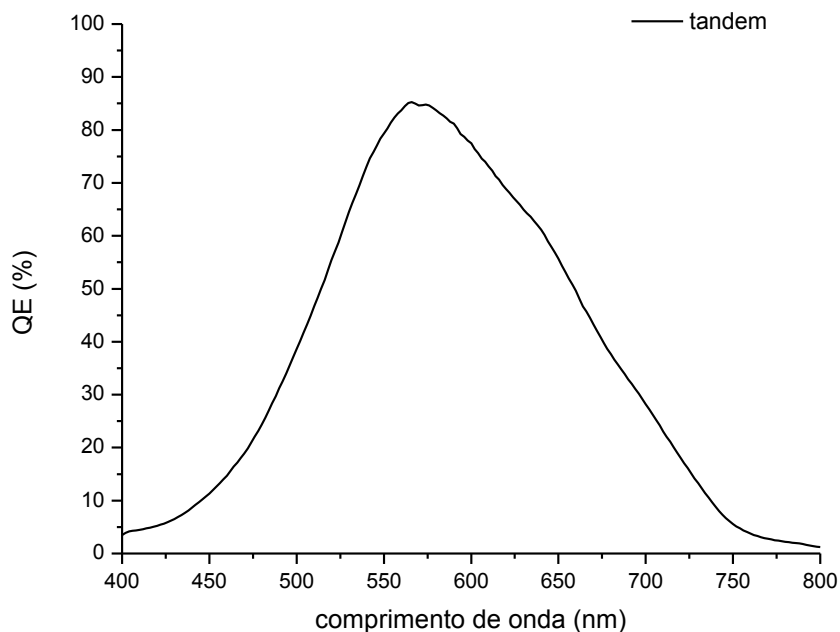


Figura 5.13 - Variação espectral da eficiência quântica da junção tandem (com 1,61V aplicados).

5.4 Caracterização das camadas individuais

Para a determinação do hiato óptico das diferentes camadas intervenientes na célula foram realizadas medidas de Transmitância e Reflectância nas camadas depositadas em vidros *Corning*.

Os espectros de transmitância especular das diferentes camadas que constituem a célula tandem estão representados na Figura 5.14.

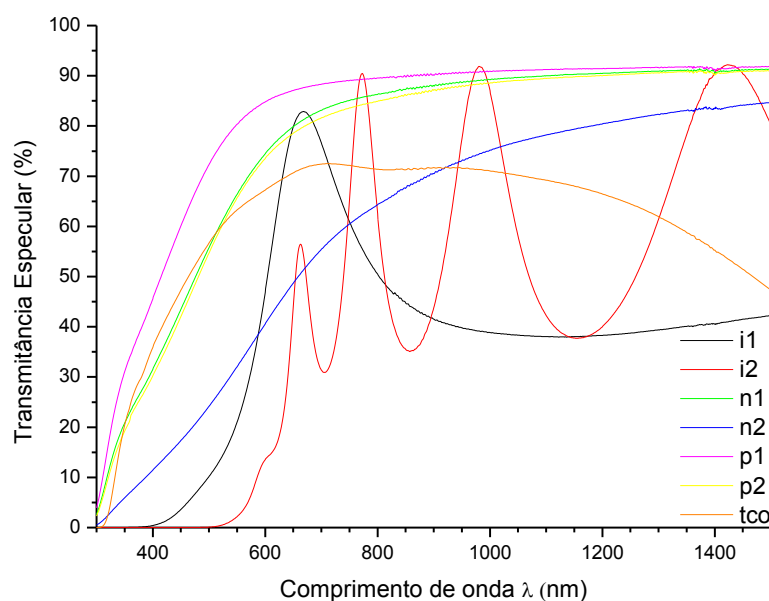


Figura 5.14 - Transmitância especular média das amostras analisadas das camadas p_1 , i_1 , n_1 , p_2 , i_2 e n_2 .

Na Tabela 5.2 apresentam-se as médias dos valores de espessuras das diferentes amostras, as taxas de deposição são confidenciais.

Tabela 5.2 – Espessura das diferentes camadas de Si:H-a.

	Camadas depositadas no vidro Corning							pin1	pin2	tandem
	p1	i1	n1	p2	i2	n2				
Média (Å)	82	864	191	126	4133	229		1137	4488	5625
D. Padrão (Å)	5	63	12	12	151	18				

As medições de perfilometria foram realizadas em camadas depositadas sobre vidro *Corning* para minimizar o erro induzido pela textura do TCO cuja rugosidade ronda os 240Å.

5.4.1 Uniformidade e padrão de deposição

Na Figura 5.15 pode ver-se a uniformidade e o padrão de deposição das camadas intrínsecas. O gráfico foi obtido depositando uma camada com cerca de 200 nm em vidro vulgar ($0,79 \text{ m}^2$), fez-se

um corte de LASER igual aos cortes dos painéis de produção para se obter um degrau entre o vidro e o filme. Finalmente foram seleccionadas 80 amostras de todo o painel simetricamente e analisou-se a espessura do filme por perfilometria.

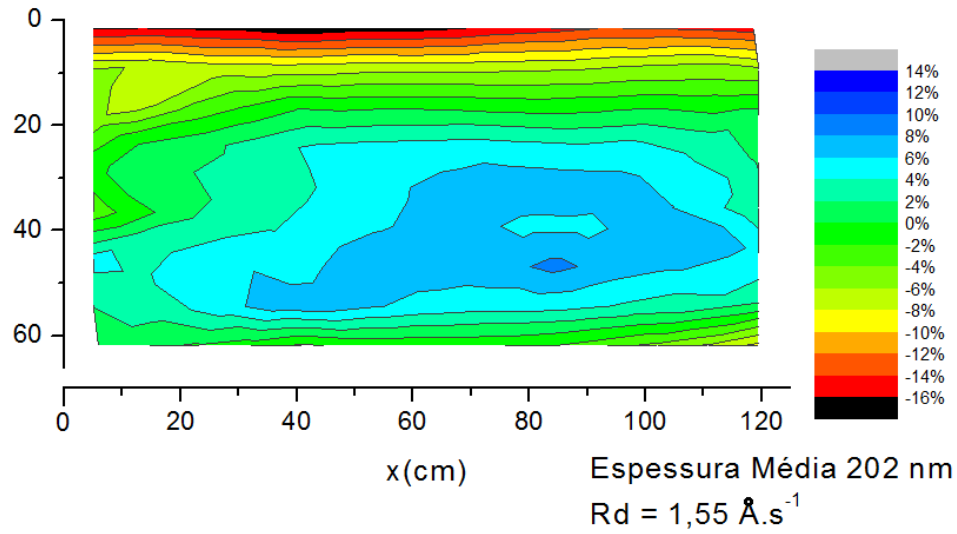


Figura 5.15 – Uniformidade de deposição das camadas intrínsecas; as percentagens indicadas são relativas à espessura média de todas as amostras (202 nm).

A desuniformidade não deve ultrapassar $\pm 10\%$. Na Figura 5.15 observa-se um excesso de deposição na parte central do painel, em alguns pontos excede o limite de $+10\%$. No topo do painel observa-se uma elevada insuficiência de deposição que chega a -16% na zona não activa do painel e a -14% na primeira célula do painel o que pode limitar o seu desempenho. As zonas dos painéis com espessura excessiva podem sofrer maior foto-degradação e as zonas com espessura insuficiente podem limitar a corrente eléctrica no painel.

5.5 Cálculo do hiato óptico.

O hiato óptico do semiconductor pode ser determinado partindo do espectro de transmitância através da variação espectral do coeficiente de absorção, que está relacionado com a transmitância através da relação 5.1.

$$T \cong e^{-\alpha d} \Leftrightarrow \alpha = \frac{-\ln(T)}{d} \quad 5.1$$

Sendo T a transmitância especular e d a espessura da película do Si:H-a. Os gráficos da Figura 5.16 mostram a dependência de α com $h\nu$, para as diferentes camadas analisadas.

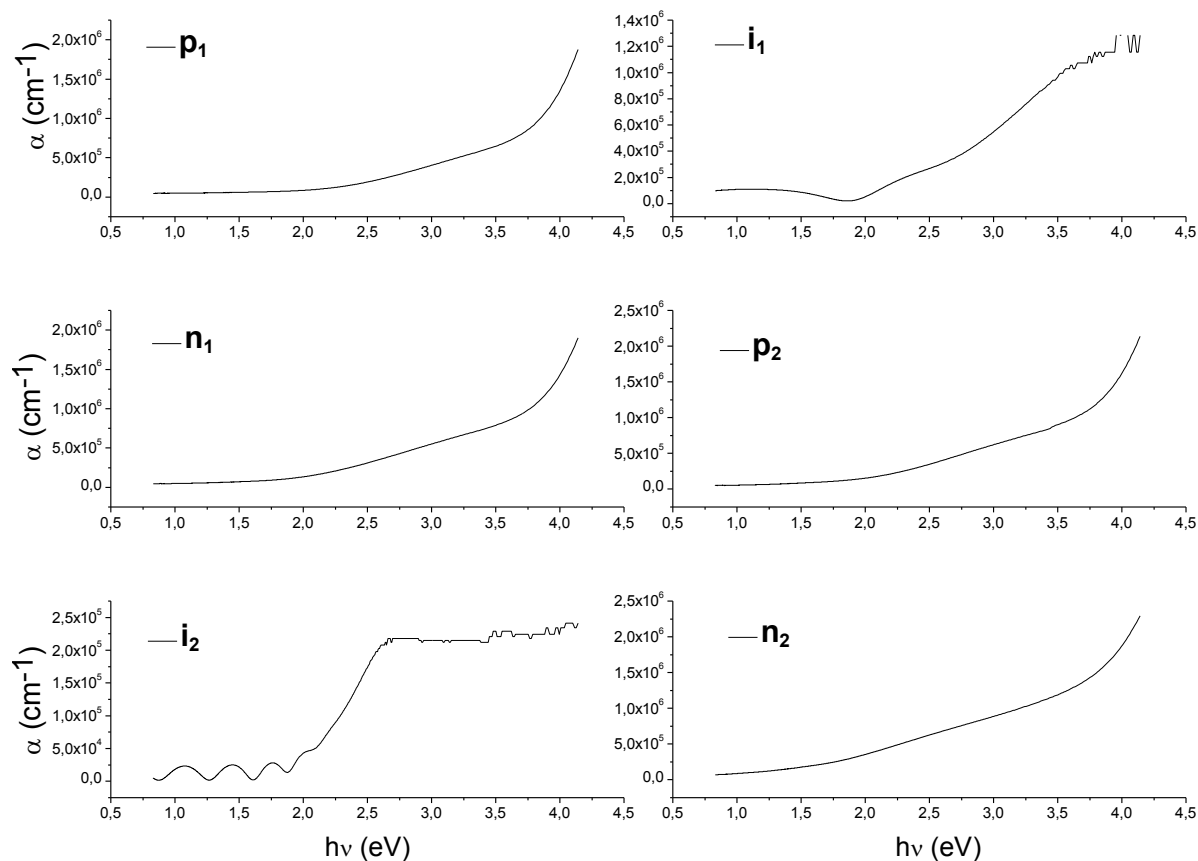


Figura 5.16 – Coeficiente de Absorção das diferentes camadas.

O hiato óptico é determinado através da expressão 5.2.

$$\sqrt{\alpha h\nu} = B(h\nu - E_{op}) \quad 5.2$$

Na

Tabela 5.3 estão indicados os valores obtidos nas camadas analisadas.

 Tabela 5.3 – Hiato óptico calculado para as diferentes camadas com erro de ajuste da regressão linear (R^2).

Camada	E_{op} (eV)	R^2
TCO	3,55	0,9962
i_1	$1,81 \pm 0,01$	0,9996
i_1 (depositada sem gradiente de H_2)	$1,76 \pm 0,01$	0,9996
i_2	$1,74 \pm 0,01$	0,9996
n_2	$1,71 \pm 0,01$	0,9794

A reduzida espessura das camadas p_1 , n_1 e p_2 origina uma elevada incerteza na determinação do hiato óptico. Por este facto não são apresentados os valores de hiato óptico destas camadas.

O TCO têm um hiato óptico alto, o que lhe confere boas propriedades ópticas nomeadamente uma elevada transmitância e baixa absorvância como camada frontal.

O hiato óptico da camada i_1 é ligeiramente superior ao da camada i_2 , isto em conjunto com as diferenças de espessura entre as duas camadas, 860Å e 4100Å respectivamente, originam as diferenças observadas na resposta espectral da $pin1$ e da $pin2$, relativamente aos comprimentos de onda onde estas funcionam. Ou seja, no caso da $pin1$ com a i_1 de reduzida espessura e hiato óptico ligeiramente mais alto o máximo de fotogeração situa-se no comprimento de onda de 515 a 525 nm, e no caso da $pin2$ com a i_2 de elevada espessura e hiato óptico ligeiramente mais baixo o máximo de fotogeração situa-se no comprimento de onda de 550 a 575nm.

O hiato óptico mais alto da camada i_1 relativamente à i_2 deve-se a um gradiente do fluxo de hidrogénio nos primeiros segundos de deposição das camadas intrínsecas, que parte de uma diluição mais alta que a utilizada no final da camada. Na camada i_1 este gradiente representa 21,8% do tempo de deposição e na i_2 4,4%. Este facto contribui para o hiato óptico mais elevado da camada i_1 pois é incorporado mais hidrogénio no filme do que na camada i_2 . Como se pode ver na Tabela 5.3, o hiato óptico da camada i_1 quando não é depositada com o gradiente é idêntico ao da camada i_2 .

Na Figura 5.17 e na Figura 5.18 apresentam-se simulações da transmitância das camadas intrínsecas com 40 e 80nm de espessura. Estas simulações ajudam a perceber a influência do hiato óptico na transmitância de cada camada nos diferentes comprimentos de onda. Estas simulações tiveram como base o coeficiente de absorção calculado na Figura 5.16 e aplicando a equação 5.1.

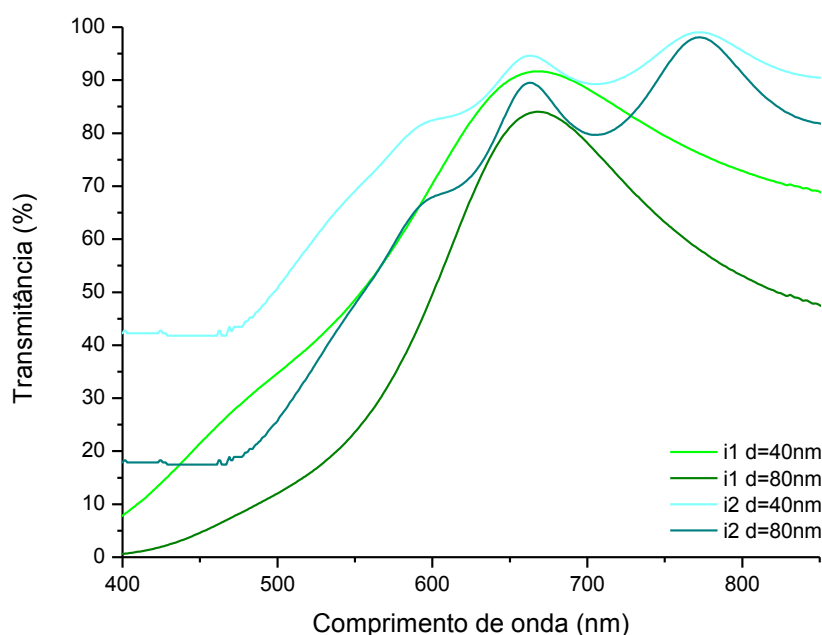


Figura 5.17 – Simulação da transmitância de camadas $i1$ e $i2$ com E_{op} de 1,81eV e 1,74eV respectivamente, com espessuras de 40 e 80nm.

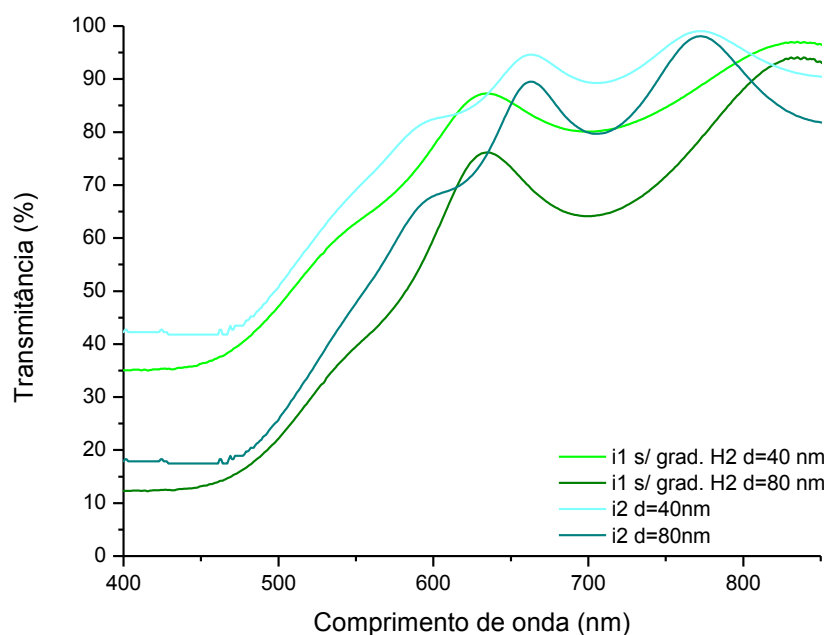


Figura 5.18 -- Simulação da transmitância de camadas i1 sem gradiente de H₂ e i2 com E_{op} de 1,76eV e 1,74eV respectivamente, com espessuras de 40 e 80nm.

Na Tabela 5.4 apresentam-se os valores de transmitância das camadas intrínsecas calculados na simulação para o comprimento de onda de 550nm.

Tabela 5.4 – Valores de transmitância simulados para cada uma das camadas intrínsecas.

Camada	T (%) (550nm)
i ₁ d=80nm E _{op} =1,81eV	23,6%
i ₁ d=80nm E _{op} =1,76eV (sem gradiente de H ₂)	39,5%
i ₂ d=80nm E _{op} =1,74eV	47,7%
i ₁ d=40nm E _{op} =1,81eV	48,6%
i ₁ d=40nm E _{op} =1,76eV (sem gradiente de H ₂)	62,6%
i ₂ d=40nm E _{op} =1,74eV	69,1%

Uma pequena variação de 0,07eV no hiato óptico entre as duas camadas intrínsecas traduz-se num aumento de 24% de transmitância aos 550nm para a camada i₂.

5.5.1 Elipsometria da camada intrínseca

Para o ensaio de elipsometria foi depositada uma camada i com os fluxos iguais aos da camada i₁ mas sem o gradiente de H₂, com cerca de 200 nm em vidro vulgar. Na Tabela 5.5 apresentam-se os resultados do ensaio.

Tabela 5.5 – Resultados de elipsometria de uma camada intrínseca.

d (�)	2065
E_g (eV)	1,64
A	201,5
C	2,15
E_0 (eV)	3,63

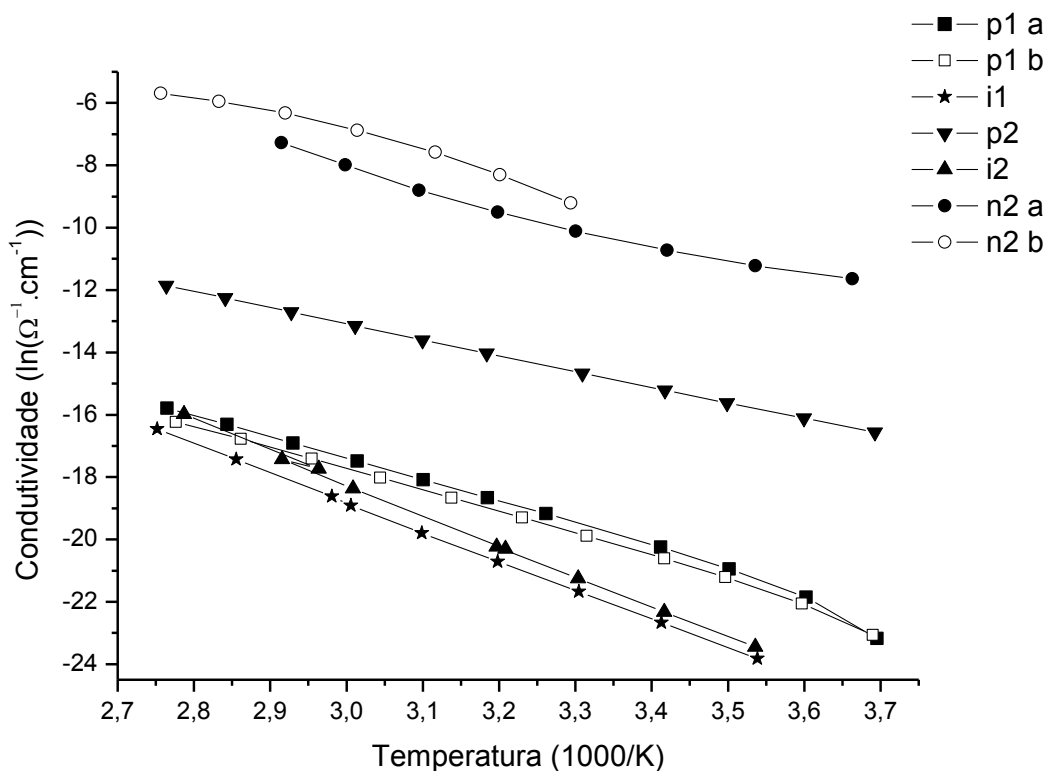
Foi obtido um valor de C , o factor de amortecimento do oscilador, que se relaciona com o factor de ordem dos átomos do material, inferior a 2,2 e um valor de A , o valor da amplitude da oscilação, que está relacionado com a densidade do material, superior a 200, o que indica um material pouco poroso e de boa qualidade. O valor de E_g   t pico do silício amorfo.

Estes resultados são válidos quer para a camada i_1 quer para a camada i_2 excluindo o gradiente de H_2 , já que as condições de deposição destas camadas são idênticas.

5.6 Condutividade em função da temperatura

5.6.1 Condutividade no escuro e Energia de activação

No gráfico Figura 5.19 está representado o traçado de Arrhenius da condutividade no escuro em função da temperatura, do qual é possível calcular a energia de activação como descrito em 1.1.4.1.


 Figura 5.19 – Condutividade em função da temperatura das camadas i_1 , i_2 e n_2 .

Note-se que a condutividade das camadas i é idêntica e com valores razoáveis para Si:H-a, da ordem dos $10^{-10} (\Omega\text{cm})^{-1}$, o que indica uma baixa densidade de estados localizados, ideal para a fotogeração de portadores. A camada n por sua vez tem uma condutividade suficientemente boa para funcionar como camada colectora de portadores.

A energia de activação (E_a) para as diferentes camadas está indicada na Tabela 5.6. A condutividade no escuro (σ_d) foi calculada a partir das mesmas equações de regressão linear que servem de base para o cálculo da energia de activação para uma temperatura de 300K.

Tabela 5.6 – Condutividade no escuro (a 300K), energia de activação e erro de associado à regressão linear calculados para as diferentes camadas.

Amostra	$\sigma_d (\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1})$	$E_a (\text{eV})$	R^2
$p_1 a$	$2,59 \times 10^{-9}$	0,614	0,9985
$p_1 b$	$1,92 \times 10^{-9}$	0,580	0,9990
i_1	$2,97 \times 10^{-10}$	0,773	0,9997
p_2	$3,85 \times 10^{-7}$	0,419	0,9998
i_2	$4,52 \times 10^{-10}$	0,821	0,9989
$n_2 a$	$3,85 \times 10^{-5}$	0,548	0,9813
$n_2 b$	$0,10 \times 10^{-5}$	0,561	0,9691

Não foi possível determinar a condutividade da camada n_1 porque a amostra ficou danificada no *dry etching* antes da medição de espessura por perfilometria. Os resultados de condutividade e energia de activação referentes às amostras das camadas p e n apresentam valores muito diferentes dos esperados. Isto deveu-se ao método de amostragem. As amostras analisadas tinham a espessura das camadas utilizadas na célula o que é insuficiente e origina um elevado erro na medição da condutividade. Por outro lado a única forma viável de fixar os substratos de vidro *corning* no reactor foi com fita autocolante resistente a altas temperaturas o que pode ter contaminado as amostras. Para além disso, a posição em que a amostra foi colocada (3.1.2), para não causar uma grande perturbação no plasma, corresponde a uma zona de grande desuniformidade como se pode verificar no gráfico da Figura 5.15. Estes factores podem estar na origem das características obtidas para as amostras que parecem estar pouco optimizadas para uma junção pin, e que são discordantes com os resultados obtidos para a célula pin2.

5.6.2 Fotossensibilidade

A fotocondutividade determinada nas amostras das camadas intrínsecas está indicada na Tabela 5.7. Na realização da medida foram utilizados os seguintes parâmetros:

- Densidade de potência luminosa 100 mW/cm^2 (a 9,5 cm da lâmpada)

- Temperatura de 292 K
- Tensão aplicada à amostra de 100V

Tabela 5.7 – Fotossensibilidade das camadas i_1 e i_2 .

Camada	Fotossensibilidade ($S(\sigma_{ph}/\sigma_d)$)
i_1	$5,44 \times 10^4$
i_2	$6,36 \times 10^4$

Não existem diferenças significativas entre as duas camadas i , ambas apresentam valores razoáveis.

5.7 Transmitância, Reflectância e Absorvância Total

Nos gráficos seguintes apresentam-se a reflectância e a transmitância total utilizadas para o cálculo da absorvância total segundo a seguinte equação.

$$A + R + T = 100\% \quad 5.3$$

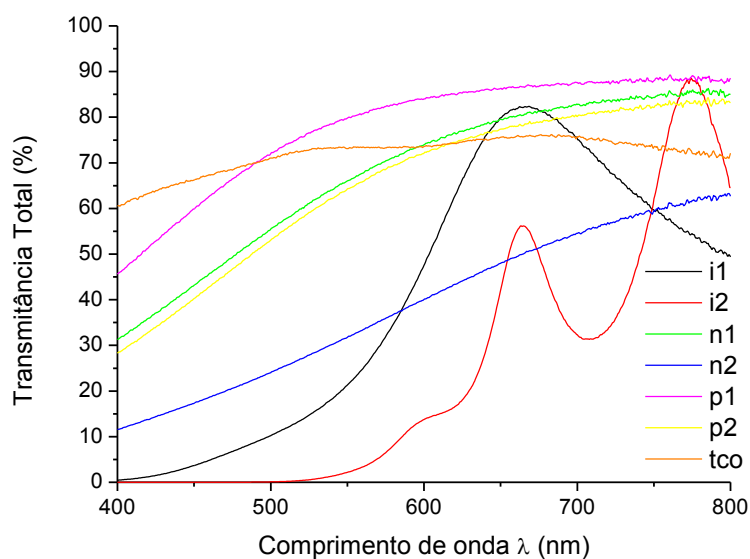


Figura 5.20 - Transmitância total camadas depositadas em vidro *Corning*.

A transmitância total das camadas depositadas em TCO é idêntica à das mesmas camadas depositadas em vidro *corning*, isto é, a texturização do TCO que tem como objectivo aumentar a absorvância, afecta sobretudo a reflectância, que como se pode ver na Figura 5.21 é mais reduzida quando as camadas são depositadas sobre o TCO devido à sua textura, que é ilustrada na Figura 4.1.

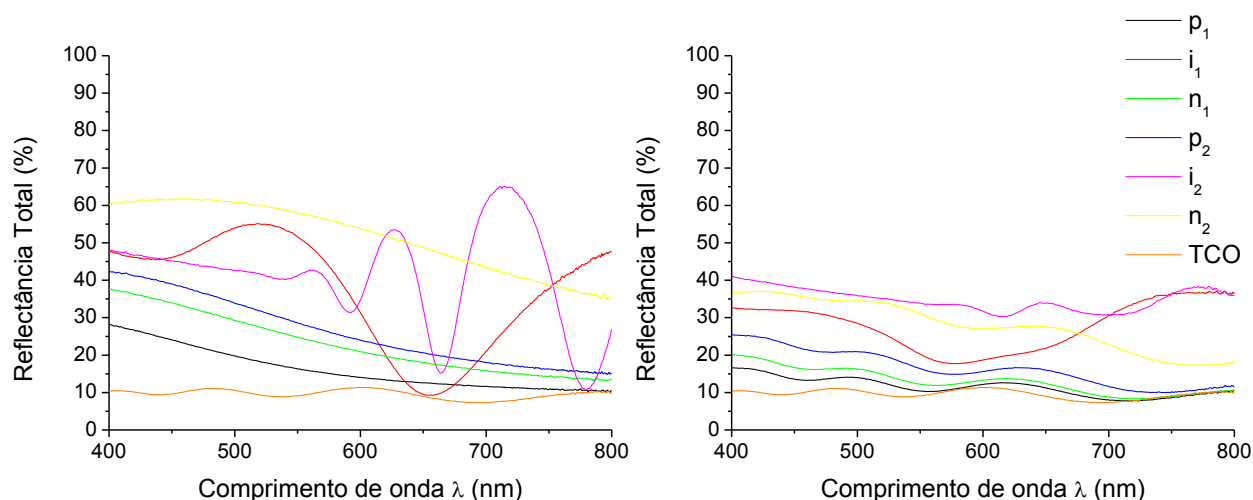


Figura 5.21 – Reflectância total das camadas depositadas em vidro *Corning* (  esquerda) e depositadas em TCO (  direita).

Os resultados da Figura 5.21 mostram que a texturização do TCO e têm também a existência de um filme com  ndice de refracção intermédio entre o vidro e os filmes de Si, ajudam a diminuir as perdas ópticas por reflexão. A reflectância é substancialmente reduzida nos filmes depositados sobre TCO.

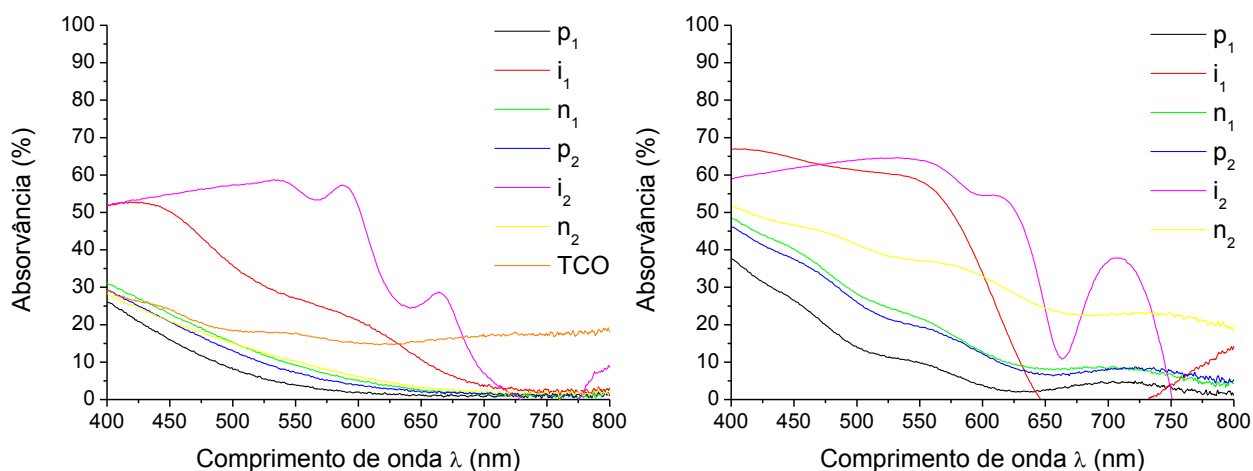


Figura 5.22 - Absorvância total das camadas depositadas em vidro *Corning* (  esquerda) e depositadas em TCO (  direita).

Analisando a Figura 5.22, verifica-se que a absorvância da camada i_1 não coincide com a da camada i_2 , a camada i_1 tem maior absorvância entre os 400 e os 550 nm e a camada i_2 entre os 400 e os 650 nm. Isto deve-se sobretudo   diferença de espessuras destas camadas, já que o hiato óptico da i_1 está muito próximo da camada i_2 . Porém como se pode ver no gráfico da Figura 5.23, a absorvância da camada i_1 coincide com a da camada p_1 e do TCO entre os 400 e os 500 nm, o que implica que menos radiação nestes comprimentos de onda chega à camada i_1 , sendo absorvida pelo TCO e pela camada p_1 o que implica uma fraca fotogeração da $pin1$ nestes comprimentos de onda.

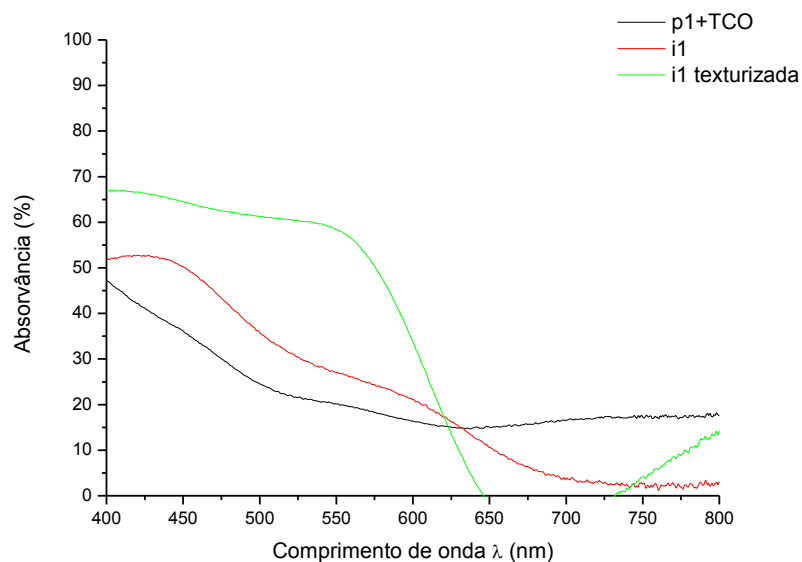


Figura 5.23 - Absorvância total média das amostras analisadas das camadas p₁+TCO e i₁.

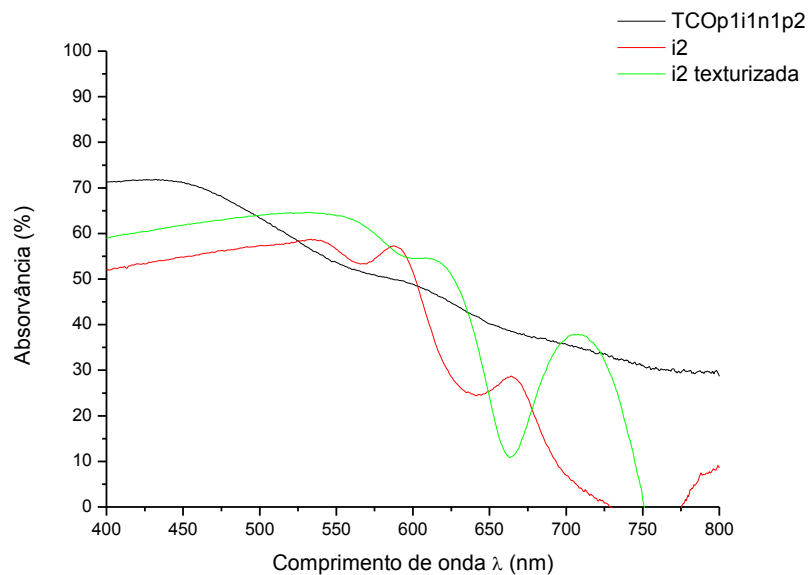


Figura 5.24 - Absorvância total média das amostras analisadas das camadas p₁+i₁+n₁+p₂ e i₂.

No que diz respeito à camada i₂ vemos que o seu pico de absorção entre os 500 e os 650nm já está mais afastado do pico de absorção máxima das camadas p₁i₁n₁p₂ em conjunto sobre TCO, que se situa entre os 400 e os 550 nm.

6. Resumo das experiências realizadas, dos seus resultados e conclusões

Na linha de produção existiam 2 reactores PECVD e 9 boxs, cada uma com capacidade para 48 painéis. Cada reactor tem associado 12 fontes de RF. As experiências foram feitas independentemente do reactor utilizado e em boxs e fontes de RF aleatórias, assim, os resultados podem ser ligeiramente influenciados por estes factores de variação que não foram considerados devido à sua complexidade.

6.1 Desenhos de Experiências - DOE

Foram realizados dois desenhos de experiências, o primeiro com os factores de variação temperatura, pressão e potência RF e o segundo com os factores referentes à espessura das camadas p_1 , i_1 e i_2 .

6.1.1 Temperatura, pressão e potência RF

Neste primeiro DOE pretendeu-se estudar a influência de três parâmetros na deposição de Si:H-a por PECVD, a temperatura do substrato, a potência dos RFs e a pressão de deposição. O objectivo final deste estudo foi determinar quantitativamente a influência destes factores nas características eléctricas dos painéis produzidos.

Os níveis para estes factores são apresentados na Tabela 6.1 por motivos de confidencialidade da receita não é possível especificar os valores dos níveis, apenas a percentagem de variação.

Tabela 6.1– Níveis para os factores A, B e C.

Factores	Unidades	Níveis
A (Potência aplicada ao plasma)	A^4	+(12,5%)
		0
		-(12,5%)
B (Pressão)	Torr	+(20%)
		0
		-(20%)
C (Temperatura)	°C	+(8,6%)
		0
		-(12,9%)

⁴ No software do PECVD, a potência aplicada ao plasma é controlada por corrente.

O nível 0 (zero) corresponde ao nível actual do processo. Os factores que neste primeiro DOE permaneceram constantes são os fluxos de gases, os tempos de deposição e a distância entre os eléctrodos. As respostas a analisar neste primeiro DOE foram as características eléctricas das células fotovoltaicas, a eficiência, a tensão de circuito aberto, a corrente de curto-circuito, a potência máxima, o factor de forma, a resistência série e a resistência paralelo.

O objectivo da experiência não foi obter bons painéis mas sim variações consistentes. Nos resultados em anexo (9.1.1) observam-se alguns padrões que nos indicam que as variações introduzidas no processo não originaram respostas aleatórias. Esses resultados indicam-nos que a diminuição da temperatura não afectou significativamente a deposição, todos os painéis de controlo⁵ apresentam potências abaixo do normal mas não seriam rejeitados. Note-se que um processo a mais baixa temperatura traduz-se numa redução nos tempos de pré-aquecimento e arrefecimento assim como uma redução no consumo energético. Por outro lado, a diminuição da potência dos RFs originou quase sempre painéis mais fracos. Foram testados painéis com potências superiores a 48W⁶, processados com potência RF normal, temperatura baixa e pressão alta.

6.1.1.1 Conclusões

Após tratamento estatístico⁷ para determinação dos factores significativos e da sua taxa de contribuição para a variação, foram determinados os melhores níveis para esses factores. Faz-se um resumo deste tratamento na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 - Resumo dos melhores níveis para as respostas estudadas (3 factores).

	V _{oc} (v)		I _{sc} (A)		FF (%)		Pwr (W)		V _m (v)		I _m (A)	
FV	ρ (%)	Nível	ρ (%)	Nível	ρ (%)	Nível	ρ (%)	Nível	ρ (%)	Nível	ρ (%)	Nível
A	0,1		31,4	-	10,1	+	0,3	+				
B	38,2	+	9,0	-	15,9	+	36,8	+	38,4	+		
C	20,6	-	32,3	-	59,9	+	27,0	-	24,6	-		
AB	0,0				6,0	(A ⁺ B ⁺) ⁺	0,4				18,1	(A ⁻ B ⁻) ⁺
AC	0,0								0,1			
BC	41,0	(B ⁺ C ⁻) ⁻			3,1	(B ⁺ C ⁺) ⁺	34,9	(B ⁺ C ⁻) ⁻	36,7	(B ⁺ C ⁻) ⁻		
ABC	0,0				3,9	(A ⁺ B ⁺ C ⁺) ⁺	0,3				28,0	(A ⁻ B ⁻ C ⁻) ⁻

A – Potência RF B – Pressão de deposição

C – Temperatura de deposição

ρ - Taxa de contribuição para a variação

As colunas ρ (%) são a taxa de contribuição para a variação e dão uma indicação da influência de cada factor na variação da resposta.

⁵ Painéis 1, 2, 3, 45, 46, 47 e 48.

⁶ Painéis 34 e 35 com 48,4W.

⁷ Com base nas amostras 1, a, b, ab, c, ac, bc e abc.

Para que se tenha uma melhor noção da interacção entre a pressão e a temperatura, visto que a potência RF revelou-se de fraca contribuição para a variação da potência dos painéis, realizou-se outro tratamento estatístico⁸ sobre outras amostras, onde se variou apenas a pressão e a temperatura.

Tabela 6.3 - Resumo dos melhores níveis para as respostas estudadas (2 factores).

	V _{oc} (v)		I _{sc} (A)		FF (%)		Pwr (W)		V _m (v)		I _m (A)	
FV	ρ (%)	Nível	ρ (%)	Nível	ρ (%)	Nível	ρ (%)	Nível	ρ (%)	Nível	ρ (%)	Nível
B	37,3	+	74,0	-	33,8	+	38,3	+	33,1	+		
C	20,2	-			44,7	+	19,2	-	26,3	-		
BC	42,5	(B ⁺ C ⁻) ⁻			15,7	(B ⁺ C ⁺) ⁺	42,3	(B ⁺ C ⁻) ⁻	40,4	(B ⁺ C ⁻) ⁻		

A – Potência RF B – Pressão de deposição C – Temperatura de deposição ρ - Taxa de contribuição para a variação

A principal conclusão que se tira desta experiência é que um aumento de potência dos painéis pode ser conseguido através de um aumento de pressão e uma redução na temperatura. São aconselháveis variações menos extremas.

Uma diminuição na temperatura implica uma maior incorporação de Hidrogénio no filme assim como um ligeiro aumento da taxa de deposição. O aumento da pressão também implica um aumento da taxa de deposição, assim na origem do melhoramento com um aumento da pressão e diminuição da temperatura pode estar simplesmente um ligeiro aumento da espessura das camadas fotogeradoras.

6.1.2 Espessura das camadas p₁, i₁ e i₂

Neste DOE os factores de variação foram:

A – Espessura I₂

B – Espessura I₁

C – Espessura P₁

Os níveis para estes factores são apresentados na Tabela 6.4. Os factores que neste segundo DOE permanecem constantes são os fluxos de gases, a potência RF, a pressão, a temperatura e a distância entre os eléctrodos.

⁸ Com base nas amostras d, e, f e g.

Tabela 6.4 – Níveis para os factores A, B e C.

Factores	Níveis
A (Espessura I ₂)	+ (9,1%)
	0
	- (9,1%)
B (Espessura I ₁)	+ (9,1%)
	0
	- (9,1%)
C (Espessura P ₁)	+ (11,1%)
	0
	- (11,1%)

O nível 0 (zero) corresponde ao nível actual do processo.

6.1.2.1 Resultados

Na tabela seguinte apresentam-se os resultados dos tratamentos estatísticos relativos à principal resposta, a potência do painel.

Tabela 6.5 – Tabela ANOVA relativa à resposta da potência

ANOVA					F _{0,5;1;8=5,32}
FV	SS	GL	MS	F ₀	Significativos *
A	0,3452	1	0,3452	0,2553	9 *
B	1,7227	1	1,7227	1,2741	
C	5,9414	1	5,9414	4,3944	
AB	16,1002	1	16,1002	11,9081	
AC	0,0264	1	0,0264	0,0195	
BC	1,8564	1	1,8564	1,3730	
ABC	1,1289	1	1,1289	0,8350	
Erro	10,8162	8	1,3520		
Total	37,9373	15			

A – Espessura I₂ B – Espessura I₁ C – Espessura P₁

⁹ Quase significativo (4,4<5,3). Não é significativo em comparação com os outros factores, mas isoladamente quando em nível baixo, isto é, camada p₁ menos espessa, verifica-se um aumento da potência dos painéis como se pode ver na tabela com os melhores níveis.

6.1.2.2 Média das Respostas

Tabela 6.6 – Médias globais de todas as amostras.

Ordem padrão	A	B	C	V _{oc} (v)	I _{sc} (A)	FF (%)	Pwr (W)	V _m (v)	I _m (A)	R _s (Ω)	R _{sh} (Ω)	amostra	% CR
				61,62	1,214	62,55	46,78	46,22	1,013	12	512	CR	
1	-	-	-	61,62	1,232	62,55	47,45	46,92	1,012	12	507	1	1,01
a	+	-	-	61,70	1,241	59,58	45,60	48,16	0,948	11	203	a	-2,93
b	-	+	-	61,44	1,165	64,12	45,87	46,70	0,983	12	483	b	-2,36
ab	+	+	-	61,45	1,229	62,32	47,05	46,10	1,021	12	450	ab	0,16
c	-	-	+	61,84	1,200	62,01	46,00	47,36	0,972	12	456	c	-2,08
ac	+	-	+	61,35	1,228	57,78	43,45	47,85	0,909	12	186	ac	-7,50
bc	-	+	+	60,89	1,153	63,48	44,57	45,54	0,978	12	517	bc	-5,13
abc	+	+	+	61,55	1,233	62,11	47,13	46,49	1,015	11	542	abc	0,32
				61,64	1,257	60,70	46,98	46,11	1,020	12	487	CR	0,00

A – Espessura I₂ B – Espessura I₁ C – Espessura P₁

A coluna %CR indica a percentagem de aumento ou de diminuição de potência em relação aos painéis de controlo.

6.1.2.3 Melhores níveis dos factores

Tabela 6.7 - Resumo dos melhores níveis para as respostas estudadas.

	Voc		Isc		FF		Pwr		Vm		Im	
FV	p (%)	Nível	p (%)	Nível	p (%)	Nível	p (%)	Nível	p (%)	Nível	p (%)	Nível
A			39,7	+	38,9	-						
B			16,3	-	37,0	+					20,1	+
C								-				
AB			18,1	(A*B*) ⁺			38,3	(A*B*) ⁺			37,1	(A*B*) ⁺
AC												
BC												
ABC												

A – Espessura I₂ B – Espessura I₁ C – Espessura P₁

Tabela 6.8 – Valores das respostas observados para os factores significativos (melhores níveis a verde).

Pwr (W)		Isc (A)		FF (%)		Im (A)	
A+B+	47,09	A+B-	1,234	A-	63,04	A+B+	1,018
A-B-	46,7	A+	1,232	B+	63,01	B+	0,999
c-	46,49	A+B+	1,231	B-	60,48	A-B-	0,992
c+	45,29	B-	1,225	A+	60,45	A-B+	0,981
A-B+	45,2	A-B-	1,216			B-	0,960
A+B-	44,53	B+	1,195			A+B-	0,928
		A-	1,187				
		A-B+	1,159				

A – Espessura I₂ B – Espessura I₁ C – Espessura P₁

6.1.3 Conclusões

O aumento individual da camada i_1 ou i_2 não se traduz por si só num aumento de potência. Um aumento de potência só é significativo quando as duas camadas são aumentadas simultaneamente.

Mais uma vez, pelos resultados do I_m vemos que a corrente da *tandem* está limitada pela espessura da camada i_1 , visto que quando esta aumenta, a corrente máxima da tandem aumenta.

Uma diminuição da espessura da camada p_1 não contribuiu significativamente para o aumento de potência quando estudada em conjunto com os outros factores, porém isoladamente é claro que a diminuição da mesma é favorável a um aumento de potência do painel que pode chegar a 1,5%, este facto é facilmente explicado pelo aumento de radiação que atravessa esta camada mais fina que resulta numa maior fotogeração na camada i_1 .

6.2 Aumento da espessura das camadas i por aumento da taxa de deposição.

Tendo em conta que no 1º DOE os painéis com a potência RF mais elevada obtiveram melhores potências, nesta experiência pretendia-se produzir painéis com as camadas i_1 e i_2 mais espessas assim como painéis só com a i_1 mais espessa e finalmente painéis só com a i_2 mais espessa. Para o efeito, aumentou-se a potência dos RFs nas camadas que se pretendia aumentar a espessura visto que um aumento na potência dos RFs traduz-se num aumento da taxa de deposição. Assim, na camada i_1 aumentou-se o RF-amps 15,4% e na camada i_2 12,3% em relação à corrente de deposição padrão.

6.2.1 Resultados e conclusões

Na Tabela 6.9 tem-se os resultados do teste de painel para as amostras com as duas camadas i mais espessas ($i_1^+i_2^+$), com a camada i_1 mais espessa (i_1^+) e com a camada i_2 mais espessa (i_2^+).

Tabela 6.9 – Resultados do teste de painel.

Amostras		V_{oc} (v)	I_{sc} (A)	FF (%)	Pwr (W)	V_m (v)	I_m (A)	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)
$i_1^+ i_2^+$	Média	61,74	1,258	63,91	49,60	46,26	1,073	11,1	694
	D. Padrão	0,30	0,001	0,742	0,28	0,74	0,011	0,212	6,4
i_1^+	Média	61,39	1,148	64,74	45,67	46,71	0,977	11,9	580
	D. Padrão	0,14	0,002	0,42	0,40	0,34	0,015	0,058	13,7
i_2^+	Média	61,81	1,276	59,13	46,60	45,76	1,019	11,7	394
	D. Padrão	0,01	0,024	0,24	0,71	0,48	0,004	0,778	81,3
Média de produção [capítulo 5.1]		48,6							
D. padrão [capítulo 5.1]		0,47							

Na tabela seguinte apresentam-se as espessuras das células das amostras depositadas.

Tabela 6.10 - Espessura total da célula para as diferentes i^+ testadas

Amostras	$i_1^+ i_2^+$	i_1^+	i_2^+	Controlo
Média de espessuras (Å)	6551	5812	6094	5740 ¹⁰
D. Padrão	81	60	48	255

Na tabela seguinte apresentam-se as taxas de deposição calculadas para esta experiência.

Tabela 6.11 – Valores calculados para a taxa de deposição das camadas i_1 e i_2

Processo com aumento da potência RF		
Camadas	i_1	i_2
Taxa de Deposição (Å/s)	1,648	1,627

As amostras com ambas as camadas mais espessas apresentaram boas potências, as restantes não.

Os painéis produzidos com a duas camadas i mais espessas apresentam características superiores à média de produção. Na i_1^+ alterou-se o equilíbrio da tandem e portanto o resultado foi uma diminuição no valor da potência. O aumento de espessura da camada i_1 faz aumentar a quantidade de luz absorvida pela $pin1$ reflectindo-se numa diminuição da radiação que chega à $pin2$ e consequentemente a fotogeração nesta camada é inferior ao normal. No caso da i_2^+ os resultados são inconclusivos, já que o desvio padrão é de 0,71, houve painéis bons e painéis maus, porém um aumento unicamente da i_2 não deve aumentar significativamente a potência dos painéis, já que é sempre a intensidade de corrente mais baixa que limita a corrente na tandem, para um aumento de

¹⁰ Resultado confirmado pela deposição em vidro corning (5765Å)

potência é necessário o aumento de espessuras das duas camadas, como se verificou nas amostras $i_1^+ i_2^+$.

Há que ter em atenção que estas células com camadas i mais espessas podem sofrer uma maior foto-degradação. Foi feito um estudo de foto-degradação porém os seus resultados são inconclusivos.

6.3 Redução do tempo de deposição por aumento da potência RF

Com base nos fundamentos teóricos descritos em 1.2.2, esta experiência serviu para determinar se é possível reduzir o tempo de deposição nas camadas i através do aumento das taxas de deposição e se os painéis assim produzidos mantinham as suas características eléctricas. Os parâmetros calculados para esta experiência, nomeadamente as taxas de deposição e os tempos de deposição tiveram como base as experiências feitas anteriormente onde se depositaram camadas i com potência acima do normal.

Tabela 6.12 – Espessuras da pin1 pin2 e da tandem.

Espessuras (Å)	pin1	pin2	tandem
Processo normal			
Média	1452	4288	5740
D. Padrão	31		255
Processo alterado (i_1 ; RF a 7,5A e i_2 ; potência normal)			
Média			5812
D. Padrão			60
Processo alterado (i_1 ; potência normal e i_2 ; RF 7,3 A)			
Média			6094
D. Padrão			48

Com base nestes resultados foram extrapolados valores para as taxas de deposição com aumento de potência RF.

Tabela 6.13 – Taxas de deposição para as camadas i_1 e i_2 .

Processo com aumento de potência RF	i_1	i_2
Taxa de Deposição (Å/s)	1,648	1,627

6.3.1 Resultados

6.3.1.1 Teste de painel

Tabela 6.14 – Médias das potências dos painéis das diferentes amostras e respectiva potência RF utilizada.

	td7	td7,5	td8	td8,5	Cr	Média de produção [capítulo 5.1]
Potência Média (W)	46,5	45,9	45,7	45,9	47,3	48,6
σ	1,1	0,7	1,4	0,8	1,9	0,47
Potência RF aplicada ao plasma (W)	175,5	211	208	223	Confidencial	Confidencial

Notou-se uma tendência de diminuição nas potências dos painéis à medida que as potências RF aumentam. Isto pode ter sido devido quer ao aumento de defeitos na estrutura do Si:H-a quer ao erro de cálculo das taxas de deposição e consequentemente uma alteração na espessura das camadas.

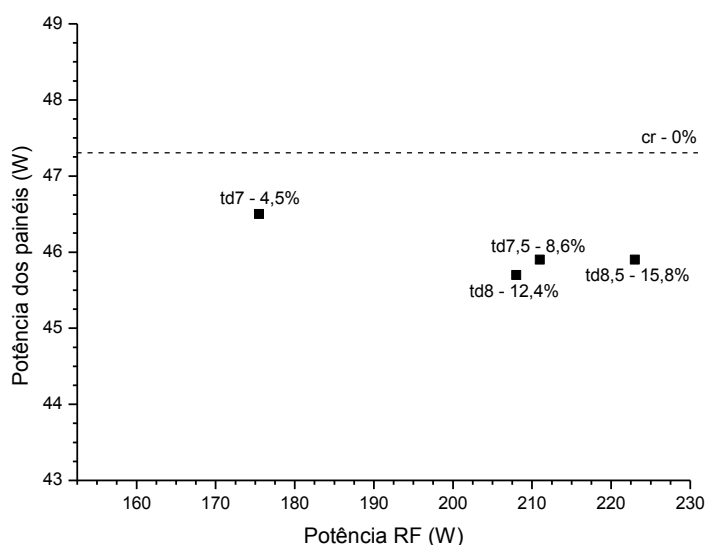


Figura 6.1– Potências médias dos painéis vs potência do RF aplicada com respectivo código de amostra e percentagem de redução de tempo nas camadas i.

6.3.1.2 Resultados de perfilometria

Como se pode ver na Tabela 6.15 as espessuras das amostras onde foi aumentada a potência RF não estão de acordo com as espessuras das amostras de controlo, daqui conclui-se que o modelo teórico que serviu de base ao dimensionamento dos tempos de deposição não estava correcto.

Tabela 6.15 – Espessuras médias das células.

Amostras	cr 10	cr 18	td7	td8	td7,5	td8,5
Potência RF	Confidencial	Confidencial	175,5	208	211	223
Espessura média	5424	5950	6218	6297	6548	6489
D. Padrão	30	72	59	35	36	36

6.3.1.3 Taxas de deposição em função da potência RF

A partir destes resultados é possível fazer uma aproximação mais realista à relação entre Potência Rf e Taxa de deposição, o gráfico da Figura 6.2 mostra a existência de uma relação empírica entre a taxa de deposição e a potência de RF que é descrita por função polinomial de segundo grau.

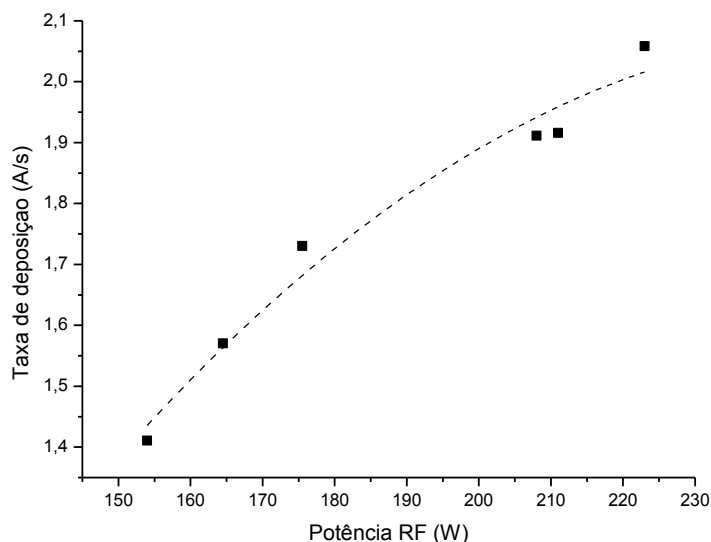


Figura 6.2 – Taxa de deposição em função da potência RF.

$$\text{Taxa de deposição} = -2,05676 + 0,03253 \times W_F - 6,39908 \times 10^{-5} \times W_F^2 \quad 6.1$$

Com base em várias experiências pode estabelecer-se uma relação entre a Potência RF e os RF-amps programados na deposição como se vê no gráfico seguinte.

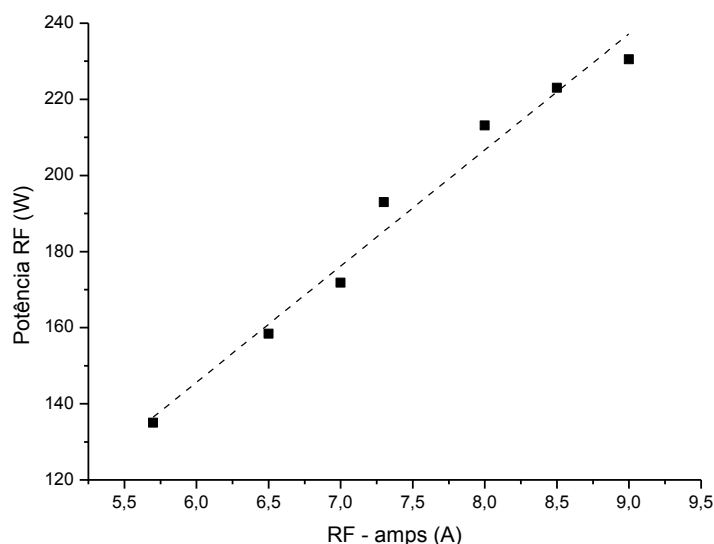


Figura 6.3 - Potência RF em função da corrente RF-amps.

$$W_F = -37,48703 + 30,52482 \times RFamps \quad 6.2$$

Onde W_F é a potência de rádio frequência aplicada ao plasma.

6.3.2 Conclusões

A principal conclusão que se tirou desta experiência, e que já era esperada é que a diminuição do tempo de deposição por aumento da potência RF produz na generalidade painéis piores. O aumento de espessura que se verificou da *tandem* não é por si só responsável pela diminuição das potências dos painéis. O silício depositado a potências mais elevadas sem alteração das condições de pressão e mantendo a diluição do silano em hidrogénio é de pior qualidade, mais rico em defeitos e com uma densidade de estados superior.

Outra conclusão a tirar desta experiência é que com um tempo de deposição 5% inferior ao normal que se traduz numa redução no tempo de deposição superior a 150 segundos é possível a produção de painéis com uma potência 1 a 2% inferior ao processo actual (painéis com cerca de 47W), desde que se mantenham as espessuras correctas das camadas i_1 e i_2 , isto à partida não deverá trazer qualquer vantagem em termos de custos à empresa.

6.4 Optimização da junção túnel

Esta experiência teve o objectivo de verificar se a junção túnel que se estabelece entre a camada n_1 e p_2 está optimizada. Esta junção é responsável pela circulação de corrente entre as duas pin. O seu funcionamento está ilustrado no diagrama de bandas da figura seguinte.

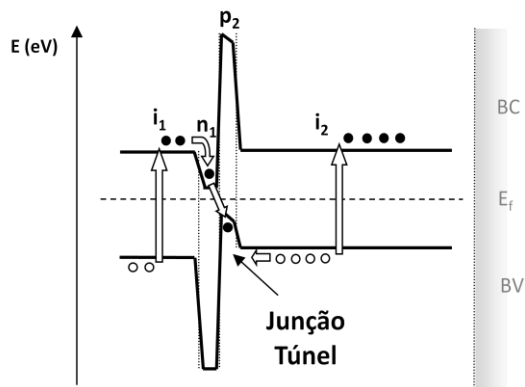


Figura 6.4 – Diagrama de bandas da junção túnel.

Em 5.2, curva característica I-V, viu-se que a corrente de curto-circuito mais baixa (da *pin1*) não equivale à corrente da *tandem* que é ainda mais baixa, isto significa que deve existir uma queda de potencial entre a camada n_1 e p_2 , na chamada junção túnel entre as duas *pin* que impede a livre circulação dos electrões da *pin1* para a *pin2*.

6.4.1 Método de amostragem

A experiência consistiu em depositar amostras com as camadas n_1 e p_2 mais dopadas e células com as camadas n_1 e p_2 mais dopadas e menos espessas, o objectivo foi estreitar a junção túnel aumentando o campo eléctrico interno, minimizando assim recombinações electrónicas indesejadas nesta junção. Para tal foram alterados os fluxos de gases e os tempos de deposição como se pode ver nas tabelas seguintes. Devido a uma limitação do *mass flow* de PH_3 não é possível aumentar o fluxo de PH_3 , assim diminuíram-se os fluxos de H_2 e SiH_4 .

Tabela 6.16 – Alteração aos fluxos de gases

Camada	Fluxo TMB (SLPM)	Fluxo H_2 (SLPM)	Fluxo SiH_4 (SLPM)
N_{1.1}		-2,6%	-25%
N_{1.2}		-2,6%	-25%
P_{2.1}	+9,3%		
P_{2.2}	+9,3%		

Tabela 6.17 – Alterações aos tempos de deposição e sequência de ligação dos RFs.

Etapa	Tempos de deposição	
	Amostra jt1	Amostra jt2
Alto vácuo		
Argon Test		
P ₁	0%	0%
Purga e Alto Vácuo		
I ₁	0%	0%
N _{1.1}	-12,5%	off
N _{1.2}	off	0%
Purga		
P _{2.1}	-10%	off
P _{2.2}	off	0%
Purga e Alto Vácuo		
I ₂	0%	0%
N ₂	0%	0%
Purga e Alto Vácuo		

6.4.2 Resultados e conclusões

Na Tabela 6.18 apresentam-se as médias das respostas.

Tabela 6.18 – Médias globais de todas as amostras.

amostra	V _{oc} (V)	I _{sc} (A)	FF (%)	Pwr (W)	V _m (V)	I _m (A)	R _s (Ω)	R _{sh} (Ω)	% CR
CR	61,64	1,257	60,70	46,98	46,11	1,020	12	487	0,00
jt1	61,80	1,256	61,44	47,68	46,06	1,035	12	596	1,49
jt2	61,42	1,244	58,98	45,05	46,73	0,965	12	320	-4,10
Média de produção [capítulo 5.1]				48,6					

Na amostra **jt1** referente à experiência de optimização da junção túnel, que consistia no aumento da dopagem das camadas n₁ e p₂ e na diminuição das suas espessuras, verificou-se um aumento do I_{sc}, do I_m e da R_{sh}, que consequentemente se traduziu num aumento de potência de 1,5% em relação à amostra de controlo, e ainda, foi a amostra do lote onde se observaram as potências mais altas.

Conclui-se então que estas condições de deposição podem ser favoráveis a um aumento de potência do painel.

6.5 Alteração de hiato óptico da camada i1.

6.5.1 Método de amostragem

A sexta amostragem serviu para determinar a influência do fluxo de H_2 e da pressão no hiato óptico de uma camada i. Numa célula tandem bem otimizada, os hiatos ópticos das camadas i são projectados para que os seus picos de absorção da radiação não coincidam, sendo que a primeira camada i deverá ter um hiato suficientemente superior ao da segunda camada i para que a radiação solar que não é absorvida pela primeira camada seja absorvida pela segunda. Assim cada camada deverá funcionar numa zona diferente do espectro solar, maximizando a eficiência da célula e consequentemente a potência por esta produzida. Deste modo, o objectivo é aumentar o hiato óptico da camada i_1 e diminuir o da camada i_2 para melhorar a eficiência de conversão.

Na deposição das amostras foram alterados os parâmetros indicados na Tabela 6.19, onde está indicada a variação (em percentagens) relativamente à receita original.

Tabela 6.19 – Alteração dos parâmetros de deposição.

Amostra	Alteração de parâmetros
h_21	Fluxo de H_2 -12,5%
h_22	Fluxo de H_2 -5,9%
h_23	Fluxo de H_2 +5,9%
h_24	Fluxo de H_2 +12,5%
Pr1	Pressão -20%
Pr2	Pressão -9,1%
Pr3	Pressão +9,1%
Pr4	Pressão +20%

6.5.2 Resultados

6.5.2.1 Perfilometria

Na tabela seguinte apresentam-se os resultados das medições das espessuras dos filmes depositados.

Tabela 6.20 – Espessuras e respectivas taxas de deposição observadas.

	h_21	h_22	h_23	h_24	Pr1	Pr2	Pr3	Pr4
Espessura (Å)	917	876	669	687	635	789	928	888
D. Padrão	25	33	25	24	20	31	31	19
Taxa de deposição (Å/s)	1,67	1,60	1,22	1,25	1,15	1,44	1,69	1,61

Uma camada i_1 convencional tem uma espessura de cerca de 855Å e um hiato óptico de 1,81eV.

Nas figuras seguintes vemos como a taxa de deposição diminui com o aumento da diluição em H_2 e aumenta com o aumento da pressão, alguns valores foram omissos por motivos de confidencialidade.

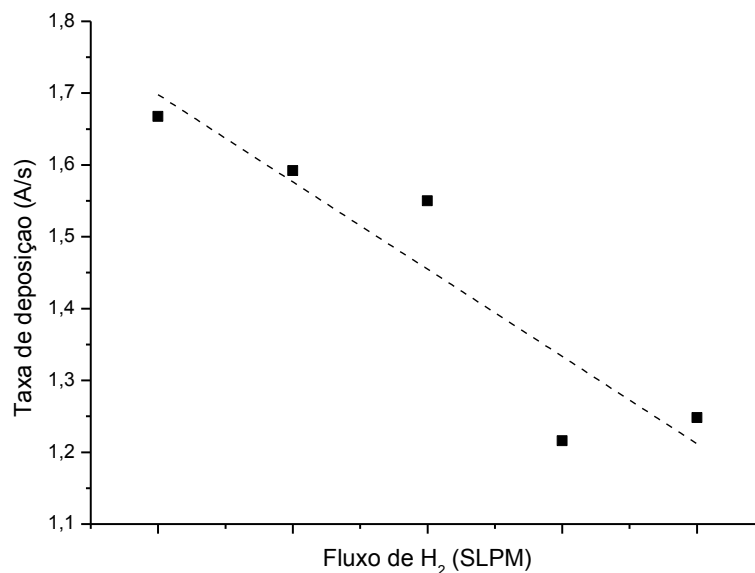


Figura 6.5 – Variação da taxa de deposição com o fluxo de H_2 (omitido).

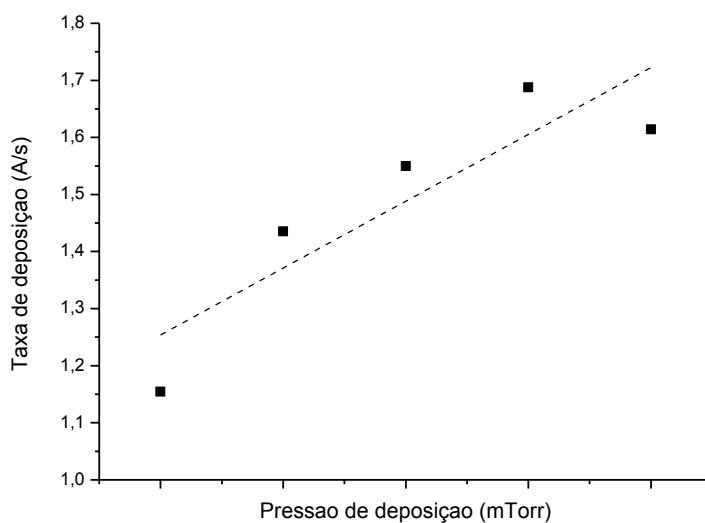


Figura 6.6 - Variação da taxa de deposição com a pressão de deposição (omitida).

6.5.2.2 Cálculo do Hiato óptico

Na tabela seguinte apresentam-se os hiatos ópticos calculados como descrito em 5.5.

Tabela 6.21 – Hiato óptico calculado para cada amostra.

	h_21	h_22	h_23	h_24	Pr1	Pr2	Pr3	Pr4
E_{op} (eV)	1,778	1,764	1,798	1,804	1,808	1,797	1,743	1,776

Tal como esperado, um aumento na diluição na diluição do Silano traduz-se num ligeiro aumento do hiato óptico e o aumento da pressão na diminuição do mesmo.

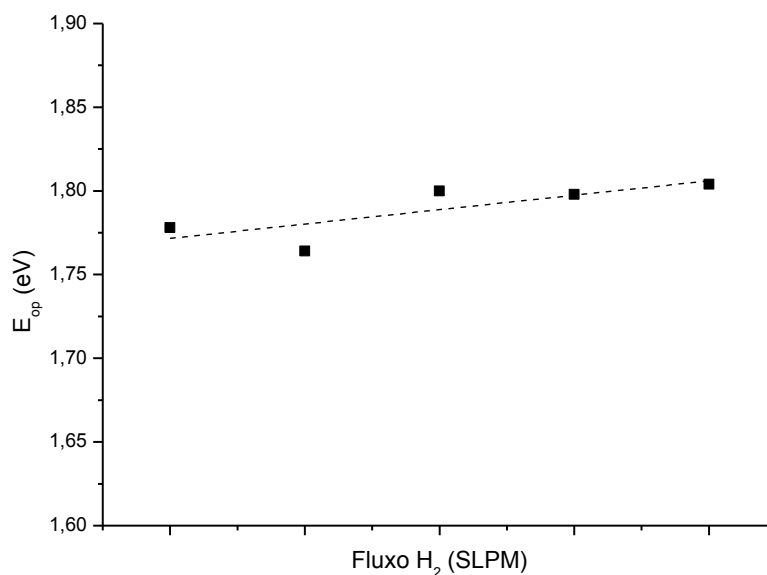


Figura 6.7 – Variação do hiato óptico com o fluxo de H_2 (omitido).

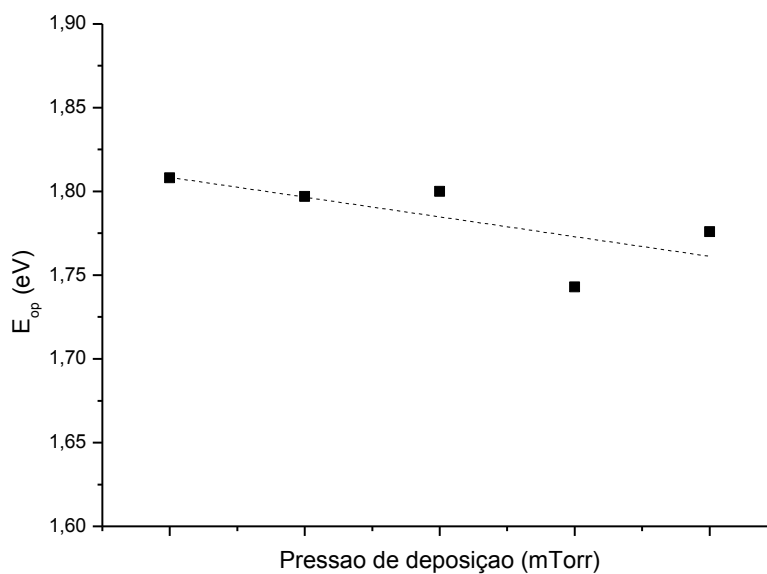


Figura 6.8 – Variação do hiato óptico com a pressão de deposição (omitida).

6.6 Proposta de receita de deposição

Na tabela seguinte podem ver-se as alterações à receita original, algumas têm de ser apresentadas em percentagens relativas à receita original por motivos de confidencialidade. Todas as

alterações tiveram como base os resultados positivos das experiências realizadas, as alterações não são tão extremas como nas experiências visto que não existem dados suficientes sobre as possíveis interações entre as diferentes alterações à receita.

As taxas de deposição esperadas para as camadas i_1 e i_2 são de 1,4 e 1,6Å/s respectivamente.

Tabela 6.22 – Alterações à receita original.

		Camada					
Parâmetros		P ₁	I ₁	N ₁	P ₂	I ₂	N ₂
Temperatura		160-165	160-165	160-165	160-165	160-165	160-165
Pressão (mT)			-4,3%			+4,3%	
RF-amps (A)							
Duração (s)		-9,8%	+16,4%	-5,9%	-7,8%	-6,2%	
Fluxos (SLPM)	H ₂		Fluxo final do gradiente +5,6%	-2,6%		Fluxo final do gradiente -2,7%	
	SiH ₄			-25%			
	CH ₄						
	TMB				Fluxo inicial do gradiente +6,3%		
	PH ₃						

A temperatura do processo foi reduzida para aumentar a taxa de deposição e a incorporação de hidrogénio no filme. Para aumentar o hiato óptico da camada i_1 aumentou-se o fluxo de H₂ e diminuiu-se a pressão, que por outro lado também reduz a formação de poeiras. De forma a diminuir o hiato óptico da camada i_2 reduziu-se o fluxo de H₂ e aumentou-se a pressão. Por outro lado, reduziu-se o tempo de deposição da camada i_2 de forma a compensar o aumento na taxa de deposição devida à temperatura mais baixa e à redução do fluxo de H₂ e ao aumento de pressão. Aumentou-se o tempo de deposição da camada i_1 para compensar a diminuição da taxa de deposição devido ao aumento do fluxo de H₂ e à diminuição de pressão. Diminuiu-se o tempo de deposição da camada p_1 para reduzir a sua espessura e consequentemente a sua absorvância. Reduziu-se o tempo de deposição das camadas n_1 e p_2 e aumentou-se a sua dopagem recorrendo a um aumento de fluxo de PH₃ e TMB respectivamente para optimização da junção túnel.

6.6.1 Resultados

Na Tabela 6.23 apresentam-se os resultados da média de 38 painéis.

Tabela 6.23 – Média dos resultados da receita alterada.

	V_{oc} (v)	I_{sc} (A)	FF (%)	Pwr (W)	V_m (v)	I_m (A)	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)
Média	61,9	1,15	65,2	46,2	47,0	0,98	11,6	575
Desvio padrão	0,42	0,02	1,07	0,82	0,80	0,01	0,26	71,80

6.6.2 Conclusões

A média das potências dos painéis não rejeitados nos meses entre Janeiro e Maio de 2009 foi de **48,6W**, a média dos resultados desta experiência foi inferior em 2,4W. O R_s destas células é superior ao normal, o que originou uma redução no I_m e FF. Apesar dos painéis produzidos possuírem potências inferiores, não significa que a receita alterada não seja boa. Para complementar este estudo deveriam ser feitas medições à espessura das camadas e ensaios de resposta espectral para averiguar se as correntes das duas *p-i-n* se encontram equilibradas, assim como ensaios de foto-degradação.

7. Conclusões gerais

No que diz respeito à caracterização do produto, os principais problemas identificados são a proximidade dos hiatos ópticos das camadas fotogeradoras, i_1 e i_2 , (1,76eV sem gradiente de H_2 e 1,74eV respectivamente) o que origina uma resposta espectral da pin_1 muito próxima da pin_2 e consequentemente uma resposta espectral da célula solar *tandem* pouco abrangente. É certo que a reduzida espessura da pin_1 contribui para uma menor foto-degradação, mas a espessura inferior da camada fotogeradora poderá também estar a limitar a corrente eléctrica na tandem. Outro dos principais problemas identificados é a uniformidade da deposição do Si:H-a que em alguns pontos do painel excede o limite de variação de espessura de $\pm 10\%$. No topo, junto à entrada de gases existe uma faixa de 5cm onde esta variação é inferior a -10% e pode chegar a -16%. Esta faixa onde a fotogeração é mais fraca pode afectar a corrente eléctrica em todo o painel. No centro do painel esta variação pode chegar a +12%.

No que diz respeito às experiências realizadas, no 1º DOE determinou-se que os factores que mais afectam a potência dos painéis são a pressão e a temperatura pelo que é determinante um controlo apertado destes parâmetros para uma deposição conforme. A temperatura pode influenciar a qualidade do material depositado e a pressão tem maior influência na taxa de deposição e uniformidade do painel. No 2º DOE, determinou-se que um aumento de potência dos painéis só é conseguido aumentando a i_1 e a i_2 simultaneamente. Isto significa não só que as espessuras das camadas fotogeradoras estão equilibradas mas também que é possível desta forma aumentar a eficiência das células solares. Ficou demonstrado que uma célula com 650nm pode produzir 50W em painel (sem ZnO). A degradação destas células não foi estudada convenientemente, logo não é possível afirmar se a degradação é igual, inferior ou superior às células convencionais. Noutras experiências verificou-se que é possível otimizar a junção túnel e também que é possível afastar os hiatos ópticos das camadas i , podendo estes valores variar entre 1,74 e 1,81eV. O aumento na camada i_1 e a redução na i_2 do hiato óptico pode aumentar a eficiência de conversão da célula.

7.1 Perspectivas de evolução e trabalhos futuros

É necessária a realização de um estudo da uniformidade de deposição onde seriam estudadas variáveis como a pressão de deposição o fluxo de gases e o próprio desenho do chuveiro e eléctrodos da BOX. Este estudo serviria de base para uma optimização e actualização dos equipamentos de deposição.

É essencial a implementação de um sistema e de uma metodologia de análise de estabilidade de células solares em ambiente laboratorial que possibilite a integração com a caracterização I-V e resposta espectral. O estudo da degradação destas células é um ponto-chave na investigação e desenvolvimento de novas células.

Apesar de ser possível otimizar a célula tandem Si:H-a/Si:H-a SP será necessário dar um salto tecnológico. A introdução de um grau de cristalinidade na camada i_2 utilizando silício microcristalino ou a utilização de uma liga de germânio $\text{Si}_x\text{Ge}_y\text{:H-a}$ permitirá a redução do hiato óptico da camada i_2 . A resposta espectral da pin_2 aproximar-se-á mais dos comprimentos de onda infra-vermelhos, a camada i_1 poderá ser então um pouco mais espessa e a resposta espectral da célula solar mais alargada, o que proporcionará uma maior eficiência. Por outro lado a utilização de silício microcristalino reduzirá a degradação das células solares.

8. Bibliografia

1. **Luque, António and Hegedus, Steven.** *Handbook of photovoltaic, science and engineering.* England : Wiley, 2003.
2. **Poortmans, Jef and Arkhipov, Vladimir.** *Thin film solar cells fabrication, characterization and applications.* Leuven : Jonh Wiley & Sons, 2006.
3. **Raniero, Leandro.** *Produção e caracterização de células fotovoltaicas de Silício nano-estruturado produzido por plasma de 27,12 MHz.* Lisboa : FCT-UNL, 2006.
4. **Gomes, Lúcia.** *Células Solares Semi-transparentes de Silício Amorfo Micro/Nanocristalino.* Lisboa : FCT-UNL, 2009.
5. **Street, R.A.** *Hydrogenated Amorphous Silicon.* Cambridge : Cambridge University Press, 2005.
6. **B. Rech, H. Wagner.** Potencial of amorphous silicon for solar cells. *Applied Physics A Materials Science & Processing.* 1999.
7. **M.Zeman, J.A. Willemen, L.L.A. Vosteen, G. Tao, J.W. Metselaar.** Computer modelling of current matching in a-Si:H/a-Si:H tendem solar cells on textured TCO substrates. *Solar energy materials and solar cells.* 1996.
8. **A. V. Shah, H. Schade, M. Vanecek, J. Meier, E. Vallant-Sauvain, N. Wyrsh, U. Kroll, C. Droz, J. Bailat.** Thin- film Silicon Solar cell Technology. *Progress in photovoltaics: Research and applications.* 2004.
9. **Águas, Hugo Manuel Brito.** *Dispositivos de Estrutura Metal / Isolante / Semicondutor – MIS: Aplicação a Sensores de Posição de Silício Amorfo .* Lisboa : FCT-UNL, 2005.
10. **Rodrigo Martins, Isabel Ferreira, Elvira Fortunato e Leopoldo Guimarães.** *Materiais e dispositivos fotovoltaicos .* Lisboa : FCT-UNL.
11. **Sequeira, Sara Isabel Holbeche.** *Produção e caracterização de células solares semi-transparentes e sua integração em janelas inteligentes.* Lisboa : FCT - UNL, 2010.

9. Anexos

9.1 Método de amostragem do DOE com os factores de variação temperatura, pressão e potência RF

A experiência decorreu em duas deposições (*runs*), os parâmetros alterados na receita são apresentados na tabela seguinte, que teve como base a matriz ortogonal de planeamento do factorial completo 2^3 apresentada em 1.5.

Tabela 9.1 - Run 1 e 2 com os níveis utilizados.

Etapa	Potência RF (A) (run 1 e 2)												Pressão (B) (run 1 e 2)	Temp. (C) (run 1)	Temp. (C) (run 2)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12			
Alto vácuo															
Teste com Argon															
P _{1.1}		-	-	0	+	+							-	-	+
P _{1.2}							-	-	0	+	+		+	-	+
P _{1.3}	0											0	0	-	+
Purga e Alto Vácuo															
I _{1.1}		-	-	0	+	+							-	-	+
I _{1.2}							-	-	0	+	+		+	-	+
I _{1.3}	0											0	0	-	+
N _{1.1}		-	-	0	+	+							-	-	+
N _{1.2}							-	-	0	+	+		+	-	+
N _{1.3}	0											0	0	-	+
Purga															
P _{2.1}		-	-	0	+	+							-	-	+
P _{2.2}							-	-	0	+	+		+	-	+
P _{2.3}	0											0	0	-	+
Purga e Alto Vácuo															
I _{2.1}		-	-	0	+	+							-	-	+
I _{2.2}							-	-	0	+	+		+	-	+
I _{2.3}	0											0	0	-	+
N _{2.1}		-	-	0	+	+							-	-	+
N _{2.2}							-	-	0	+	+		+	-	+
N _{2.3}	0											0	0	-	+
Purga e Alto Vácuo															
Amostras	cr	(1)	d	a	b	e	ab	cr							

As amostras **cr** são de controlo, onde apenas o parâmetro temperatura é alterado, isto permitiu aferir a qualidade do lote, reduzindo ruído experimental.

9.1.1 Resultados

Tabela 9.2 - Média global das respostas para cada amostra.

								Respostas							
Ordem padrão	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	V _{oc} (v)	I _{sc} (A)	FF (%)	Pwr (w)	V _m (v)	I _m (A)	R _s (Ω)	R _{sh} (Ω)
1	-	-	-	+	+	+	-	33,82	1,26	56,52	24,14	23,80	1,02	8,91	259,33
a	+	-	-	-	-	+	+	34,37	1,21	55,39	23,12	23,74	0,97	9,56	270,42
b	-	+	-	-	+	-	+	62,42	1,21	57,41	43,43	47,64	0,91	11,78	227,83
ab	+	+	-	+	-	-	-	62,85	1,20	62,22	46,80	46,85	1,00	12,72	534,17
c	-	-	+	+	-	-	+	58,63	1,20	61,25	43,25	44,80	0,97	10,59	423,63
ac	+	-	+	-	+	-	-	59,20	1,17	63,37	43,88	44,97	0,98	11,00	550,00
bc	-	+	+	-	-	+	-	57,60	1,21	62,42	43,37	44,61	0,97	10,17	421,67
abc	+	+	+	+	+	+	+	59,24	1,15	65,16	44,33	45,69	0,97	10,84	536,88
d	0	-	-			+		34,10	1,25	56,67	24,10	23,73	1,02	9,07	272,00
e	0	+	-			-		62,93	1,23	62,58	48,40	46,52	1,04	11,75	500,50
f	0	-	+			-		59,26	1,20	63,09	44,93	45,36	0,99	10,75	484,25
g	0	+	+			+		58,32	1,18	64,18	44,33	44,24	1,00	10,53	518,00
cr run 1	0	0	-					62,44	1,23	61,08	46,88	47,71	0,98	11,51	486,00
cr run 2	0	0	+					58,88	1,20	63,72	45,16	44,71	1,01	10,53	560,50

9.2 Método de amostragem do DOE com os factores de variação referentes à espessura das camadas p₁, i₁ e i₂

A experiência decorreu num *run*, os parâmetros alterados na receita são apresentados na tabela seguinte que teve como base a matriz ortogonal de planeamento do factorial completo 2³ apresentada em 1.5.

Tabela 9.3 - Tempos de deposição e sequência de ligação das fontes de RF's.

Etapa	Fontes de RF									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Alto vácuo										
Argon Test										
P ₁ ⁻	off	-	-	-	-	off				
P ₁	0	off								0
P ₁ ⁺	off					+	+	+	+	off
Purga e Alto Vácuo										
I ₁	0	-	-	+	+	-	-	+	+	0
N ₁	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N _{1.1}	off									
N _{1.2}										
Purga										
P ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
P _{2.1}	off									
P _{2.2}										
Purga e Alto Vácuo										
I ₂	0	-	+	-	+	-	+	-	+	0
N ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Purga e Alto Vácuo										
Amostras	cr	(1)	a	b	ab	c	ac	bc	abc	cr

